

**ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DEL FENOL POR LIGNINA EN LA
OBTENCIÓN DE LAS RESINAS FENOL- FORMALDEHÍDO UTILIZADAS PARA
LA FABRICACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS OSB A PARTIR DE
ESPECIES FORESTALES COLOMBIANAS**

NIDIA SUÁREZ CERQUERA

55.067.460

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
PROGRAMA QUÍMICA INDUSTRIAL
SEPTIEMBRE DE 2010
PEREIRA**

**ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DEL FENOL POR LIGNINA EN LA
OBTENCIÓN DE LAS RESINAS FENOL- FORMALDEHÍDO UTILIZADAS PARA
LA FABRICACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS OSB A PARTIR DE
ESPECIES FORESTALES COLOMBIANAS**

TRABAJO DE GRADO

Requisito parcial para optar el título de Química Industrial

CARLOS HUMBERTO MONTOYA NAVARRETE

QUÍMICO INDUSTRIAL

DIRECTOR INTERNO

BEATRIZ LOAIZA ALZATE

QUÍMICO INDUSTRIAL

DIRECTOR EXTERNO

POR:

NIDIA SUÁREZ CERQUERA

55.067.460

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
PROGRAMA QUÍMICA INDUSTRIAL
SEPTIEMBRE DE 2010
PEREIRA**

NOTA DE ACEPTACIÓN

PRESIDENTE DEL JURADO

JURADO

JURADO

CONTENIDO

CONTENIDO	Pag.
INDICE DE TABLAS	7
INDICE DE FIGURAS.....	8
1.INTRODUCCIÓN	9
2.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	¡Error! Marcador no definido.
3.JUSTIFICACIÓN	¡Error! Marcador no definido.2
4.OBJETIVOS	¡Error! Marcador no definido.
4.1.OBJETIVO GENERAL	¡Error! Marcador no definido.4
4.2.OBJETIVOS ESPECIFICOS	¡Error! Marcador no definido.
5.FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENES¡Error! Marcador no definido.5	
5.1.Materias primas.....	¡Error! Marcador no definido.5
5.1.1.Fenol	¡Error! Marcador no definido.
5.1.2.Formaldehído	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.Lignina.....	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.1.Tipos y características.....	¡Error! Marcador no definido.7
5.1.3.2.Lignosulfonatos	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.3.Posibilidades de aprovechamiento.....	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.3.1.Copolímero de resinas fenólicas	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.4.Selección de lignina como copolímero de resinas ligno-fenol-formaldehído	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.5.Modificación estructural.....	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.6.Selección del método	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3.6.1.Hidroximetilación	¡Error! Marcador no definido.
5.2.Resinas fenólicas	¡Error! Marcador no definido.
5.2.1.Formulacion de resoles	¡Error! Marcador no definido.
5.2.2.Aplicación de resoles.....	¡Error! Marcador no definido.
5.3.Resinas Ligno-fenol-formaldehído.....	¡Error! Marcador no definido.
5.3.1.Formulación de resoles	¡Error! Marcador no definido.
5.4.Curado de las Resinas.	¡Error! Marcador no definido.7
5.4.1.Descripción del proceso	¡Error! Marcador no definido.

5.4.2.Reacción de entrecruzamiento de resol (PF).....	¡Error! Marcador no definido.
5.4.3.Reacción de entrecruzamiento de la resina ligno-fenol-formaldehído.....	28
5.5.Aplicación de las Resinas como Adhesivo en la fabricación de tableros...	30
5.5.1.Tipos de tableros aglomerados.....	31
5.5.1.2.Tableros de partículas rectangulares con orientación (OSB).....	31
5.2.Selección de la aplicación estudiada.....	32
6.FORMULACIÓN DE RESINAS RESOL LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO.	33
6.1.Modificación estructural del lignosulfonato comercial.....	33
6.1.1.Hidroximetilación	33
6.1.2.Instalación experimental.....	33
6.1.3.Procedimiento de operación.....	33
6.2.Obtención de la resina Ligno-Fenol-Formaldehído	34
6.2.1.Polimerización	34
6.2.2.Instalación experimental.....	36
6.2.3.Procedimiento de operación.....	37
7.PROCESO INDUSTRIAL DE FABRICACION DE TABLEROS OSB	38
7.1.Descripción del proceso.....	38
8 TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	39
8.1.Caracterización de las resinas PF y LPF.....	40
8.1.1.Determinación de Formaldehído Libre.....	40
8.1.2. Determinación del pH.....	41
8.1.3. Determinación de la viscosidad.....	41
8.1.4. Determinación de la densidad.....	41
8.1.5. Determinación de sólidos totales.....	41
8.2. Propiedades Físicas y Mecánicas de los tableros OSB.....	41
8.2.1. Densidad Específica.....	41
8.2.2. Resistencia a la flexión estática.....	41
8.2.2.1. Método de Operación.....	42
9. METODOLOGÍA.....	43
9.1.Síntesis de la resina resol (PF).....	43
9.2.Síntesis de las resinas ligno-sustituidas.....	43
9.3. Conformación de tableros OSB (Oriented Strand Board).....	44
10. ENSAYOS PRELIMINARES Y RESULTADOS.....	47
10.1. Caracterización Resinas.....	47

10.2. Conformación de tableros OSB.....	48
11. RESULTADOS FINALES Y DISCUSIÓN.....	49
11.1.Caracterización de las Resinas.....	49
12. CONCLUSIONES.....	53
13. RECOMENDACIONES.....	55
14. BIBLIOGRAFÍA.....	56
15. ANEXOS.....	62

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag.
Tabla 5.1. Propiedades químicas de tres tipos de lignina.....	18
Tabla.5.2. Propiedades de los aglomerados.....	31
Tabla 8.1. Reactivos empleados en la experimentación.....	40
Tabla 10.1. Resultados de ensayos preliminares.....	47
Tabla 10.2. Condiciones y referencias de los diferentes tableros OSB.....	48
Tabla 10.3. Densidad y contenido de humedad de los tableros OSB.....	49
Tabla 10.4. Resultados ensayos de flexión estática tableros OSB.....	49
Tabla 11.1. Caracterización de las resinas obtenidas.....	50
Tabla 11.2. Resultados de Ensayos flexión estática.....	51
Tabla 11.3. Propiedades físico-mecánicas tableros OSB Masisa S.A.....	52
Tabla 11.4. Propiedades mecánicas de tableros.....	52

INDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 5.1. Unidades y monómeros básicos de la lignina.....	16
Figura 5.2. Estructura de la lignina tipo de coníferas.....	17
Figura 5.3. Estructuras de la resina PF y de la lignina.....	20
Figura 5.4. Reacción Lederer-Manasse.....	21
Figura 5.5. Ecuación de Lederer-Manasse.....	22
Figura 5.6. Ecuaciones de alquilación en posición orto y para del fenol.....	23
Figura 5.7. Etapa de adición del formaldehído sobre el fenol en una resina.....	23
Figura 5.8. Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.....	24
Figura 5.9. Representación de las distintas etapas del curado.....	28
Figura 5.10. Copolimerización de la lignina con resinas PF resol.....	30
Figura 6.1. Representación de la instalación de hidroximetilación.....	33
Figura 6.2. Esquema del procedimiento operativo de la hidroximetilación.....	34
Figura 6.3. Síntesis de reacción de la resina resol.....	36
Figura 6.4. Sistema de reflujo para la fabricación de la resina.....	37
Figura 6.5. Procedimiento operativo para la formulación de resina ligno-resol...	37
Figura 7.1. Proceso de fabricación de tableros OSB.....	39
Figura 8.2. Fuerzas implicadas en un ensayo de flexión.....	42
Figura 9.1. Sistema de fabricación de la resina luego de hidroximetilación.....	44
Figura 9.2. Proceso de pesaje de hojuelas y resina.....	45
Figura 9.3. Proceso de encolado de las hojuelas.....	45
Figura 9.4. Conformación del tablero.....	45
Figura 9.5. Proceso de pre-prensado y prensado.....	46
Figura 9.6. Tablero de partículas OSB.....	46
Figura 9.7. Conformación de las capas del tablero.....	46

1. INTRODUCCION

Las resinas fenol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético termoestable entre cuyas posibles aplicaciones está su empleo como colas y adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados y contrachapados, donde se requieren en grandes cantidades. También se utilizan como aislantes térmicos, acústicos, eléctricos y en la fabricación de materiales moldeados.

Pueden ser sintetizadas en condiciones ácidas o alcalinas. En el primer caso se obtienen las resinas denominadas “novolacas” (sólidas), que poseen una relación molar fenol/formaldehído inferior a la unidad, y en el segundo las conocidas por “resoles” (líquidas), cuya relación molar fenol/formaldehído es superior a la unidad.

El proceso de fabricación de estas resinas no ha sufrido grandes modificaciones a lo largo de este siglo. Sin embargo, en los últimos tiempos se han llevado a cabo numerosos esfuerzos para reducir la dependencia de esta industria de una materia prima, el fenol, cuya oferta es, por lo general, inferior a la demanda y cuyo precio está sujeto a las oscilaciones propias de los productos derivados del petróleo.

En este sentido, la sustitución parcial del fenol por lignina se ha presentado como la alternativa más atractiva, debido a la similitud estructural existente entre este polímero natural de carácter fenólico y las resinas fenol-formaldehído. La lignina es el principal subproducto de las pastas celulósicas químicas y representa una materia prima barata y abundante, además, para el productor de pastas celulósicas el desarrollo de esta nueva aplicación para la lignina ayudaría a la reducción de la coloración y la DQO de sus efluentes y se rebajarían los costos de producción al revalorizarse su subproducto principal. En suma, la innovación expuesta supondría, en términos generales, un doble beneficio: por una parte, de índole económica, logística y de disponibilidad, y por otra, de carácter medioambiental ^[18].

En Colombia, la lignina kraft, es decir aquella que proviene de los métodos de pulpeo al sulfato, es la única de la que se podría disponer en gran cantidad a través de procesos de recuperación del licor negro y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de sustituir parte de fenol en las resinas fenol-formaldehído.

El empleo de la lignina como copolímero de las resinas fenol-formaldehído requiere una modificación estructural previa, debido a su baja reactividad hacia el formaldehído. Este hecho viene dado por la mayor sustitución del anillo lignínico respecto al del fenol y por los consiguientes impedimentos estéricos. De todos los procesos de alteración de la lignina, la hidroximetilación es la que ha despertado un mayor interés con vistas a la síntesis de una resina ligno-fenol-formaldehído, ya que esta se enfoca fundamentalmente a la síntesis de resinas tipo “resol”, debido a que ambos procesos (hidroximetilación y polimerización) se realizan en medio básicos.

El presente trabajo recoge la determinación de la cantidad óptima de fenol sustituible por lignina con el fin de seleccionar la que presente mayor disposición

hacia las reacciones de hidroximetilación y polimerización, también la especificación de los parámetros físico-químicos de la resina lignina-fenol-formaldehído que presente mejores características en su aplicación como aglomerante en la fabricación de tableros aglomerados.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

- ¿Se podrá sustituir el fenol en las resinas fenol-formaldehído sin que se alteren las características aglomerantes de éstas?
- ¿Es la resina Lignina Fenol Formaldehído apta para la producción de tableros aglomerados?

3. JUSTIFICACIÓN

El proyecto PAMPA (Proyecto Agroindustrial Maderero y Papelero) diseñado y promovido por CENPAPEL (Corporación Centro de Capacitación y Desarrollo Tecnológico para la industria Papelera), consolidado como un proyecto regional de gran envergadura, es un programa en la búsqueda de objetivos que contribuyan al desarrollo nacional por lo que se ha constituido en una propuesta de gran interés para el país. A través de ésta, se implementará un importante desarrollo forestal que proveerá de materia prima a las industrias papeleras y madereras colombianas, generará masivamente empleo forestal e industrial, transformará el agro colombiano convirtiéndolo en un importante productor forestal, además de proporcionar medios de protección a las tierras controlando la erosión y disminuyendo la explotación desordenada de los bosques nativos.

Uno de los acápites de este macro-proyecto, es el aprovechamiento *integral* de las especies forestales madereras colombianas, esto es, la utilización de los productos y subproductos provenientes de procesos industriales como el pulpeo (industria papelera) y de los pequeños cortes de los árboles considerados como no maderables en los aserríos.

La lignina es el principal subproducto de los procesos para la obtención de pastas celulósicas químicas en las industrias papeleras. Este polímero es el segundo más abundante en la naturaleza, es separada de las fibras en los procesos de pulpeo en la forma conocida como licor negro, el cual es altamente contaminante por su baja biodegradabilidad. Actualmente y tras la cocción, estos licores son concentrados en evaporadores múltiples con el fin de recuperar los reactivos para reutilizarlos y el residuo compuesto de materiales orgánicos principalmente por lignina, son quemados obteniendo la energía que se utiliza en el proceso.

Las resinas fenol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético termoestable que generalmente se usan como adhesivos en los tableros aglomerados y contrachapados; se presentan en estado líquido (resoles) o sólido (novolacas), dependiendo de la vía de síntesis empleada y de la aplicación a la que vayan destinadas.

El consumo de resinas fenólicas se ha incrementado enormemente en los últimos años, la fabricación del prepolímero representa un costo importante, ya que las materias primas son derivadas del petróleo, por lo que su precio está sujeto a las fluctuaciones de este en el mercado internacional; por esta

razón surge la necesidad de realizar un estudio detallado del comportamiento químico de las especies reaccionantes para mejorar las características de estas resinas y buscar materias primas alternativas más accesibles y de menor impacto ambiental que puedan sustituir el fenol, buscando reducir los costos en la utilización de precursores no renovables para la industria maderera.

Una posible solución al problema sería la sustitución parcial del fenol por un compuesto que tenga una estructura molecular similar, que no provoque un cambio significativo en las propiedades finales del producto, que cumpla con las características requeridas para su uso final, que se pueda obtener a menor costo y que tenga buena disponibilidad.

La lignina es el compuesto que cumple con las características descritas anteriormente, debido a la similitud estructural existente entre este polímero natural y las resinas fenólicas, además en Colombia, la lignina es el principal subproducto recuperable de los procesos kraft para la obtención de pastas celulósicas químicas, por lo que representa una materia prima en potencia relativamente abundante y de bajo costo, ya que esta es considerada como un compuesto irrelevante dentro de los procesos industriales actuales por lo cual se constituye en el material más adecuado para alcanzar el objetivo de este proyecto.

En consecuencia y de acuerdo a las razones expuestas, es evidente que el desarrollo de métodos para la recuperación de la lignina de los procesos de pulpeo y de una nueva aplicación, diversificaría su mercado y rebajaría notablemente los costos de producción al revalorizarse como subproducto principal, obteniéndose beneficios de índole económica, ambiental y con disponibilidad.

Actualmente en países como Chile y España donde se fabrican este tipo de tableros OSB se usan como aglomerantes productos sintéticos poliméricos y resinas que normalmente tienen altos costos comparados con el que puede resultar de producir la resina lignina-fenol-formaldehído a partir de la lignina contenida en el licor negro, subproducto de las industrias papeleras colombianas.

Intentar obtener un producto innovador, ecológico y favorable, a partir de resinas fenólicas modificadas con lignina, recuperada de los licores negros, que cumplan con los estándares de calidad establecidos para su uso final y que se obtenga a bajo costo, es el propósito principal del estudio que se propone.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la factibilidad de sustituir parcialmente el fenol por lignina para la obtención de resinas lignina-fenol-formaldehído utilizadas en la fabricación de tableros OSB a partir de especies forestales disponibles en Colombia.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la cantidad óptima de fenol reemplazable por lignina en las resinas utilizadas como aglomerantes en la producción de tableros y otros productos derivados de la madera.
- Desarrollar un producto innovador con las materias primas propuestas en este proyecto de gran contenido tecnológico y alto valor agregado no producidos en el país tales como ***Oriented Strand Board (OSB)***.
- Caracterizar las resinas obtenidas y verificar que cumplan con los estándares establecidos para su uso.
- Evaluar mediante pruebas de flexión estática aplicadas a tableros OSB fabricados con las resinas PF y LPF obtenidas, la capacidad aglomerante de estas resinas.

5. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

Los polímeros se pueden agrupar en tres categorías según su grado de reticulación, es decir, atendiendo al entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas. Los polímeros termoplásticos están formados por cadenas independientes que tienen poco o ningún grado de reticulación, se disuelven en disolventes orgánicos y funden fácilmente. Los elastómeros están formados por cadenas ligeramente ligadas entre ellas, característica que les da propiedades elásticas. El tercer grupo incluye a los polímeros termoestables, que presentan un entrecruzamiento total entre sus cadenas, lo que se conoce como “curado”. A este tipo de polímeros se les denomina habitualmente “resinas” ^[6].

5.1 Materias primas

Las resinas fenólicas son producidas por la reacción entre compuestos con carácter fenólico y aldehídos. Las representaciones más importantes de estos compuestos son el fenol y el formaldehído. A continuación se describen sus propiedades.

5.1.1 Fenol

El fenol pertenece a la familia de los compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo unido directamente al anillo aromático. Difiere de los alcoholes porque tiene un comportamiento de ácido débil y se disuelve bien en hidróxido sódico, aunque es insoluble en disoluciones de carbonato sódico. El fenol a temperatura ambiente es un sólido incoloro, pero si se expone al aire desarrolla un color rosáceo, especialmente cuando contiene trazas de hierro y cobre.

5.1.2. Formaldehído

El formaldehído es el único compuesto carbonilo que se emplea para la síntesis de resinas fenólicas. Hay ciertas resinas especiales que se formulan con otros aldehídos, como por ejemplo acetaldehído, furfural, glioxal, pero que no tienen tanto interés a nivel comercial. El formaldehído es un líquido incoloro, se presenta en fase acuosa estabilizado con metanol, en fase gaseosa es altamente irritante.

5.1.3. Lignina

La lignina es una macromolécula fenólica y ramificada que forma parte de los materiales lignocelulósicos, Es el caso de la madera y los residuos agrícolas. Como componente estructural de las plantas, la lignina es uno de los productos renovables más abundantes en la naturaleza. En relación a su estructura y composición química, es el polímero natural más complejo. Generalmente, la lignina se considera como un polímero amorfo tridimensional, dispuesto al azar, compuesto por unidades fenil-propano, aunque hay una porción que se puede considerar formada por estructuras bidimensionales ordenadas, figura 5.1 ^[6, 22].

Cabe señalar que las ligninas de especies maderables distintas presentan diferencias entre sí, aún cuando su estructura y composición respondan siempre a un esqueleto de unidades de fenil-propano. Un problema importante del estudio de la lignina deriva de la imposibilidad de extraerla de la madera sin alterar su estructura; incluso empleando el mismo procedimiento resulta difícil aislar muestras idénticas ^[22].

Dentro del esquema general de las ligninas, basado en un polímero constituido por unidades fenilpropánicas, se han encontrado diferencias estructurales sustanciales entre las de maderas de coníferas (blandas) y las de especies frondosas (duras).

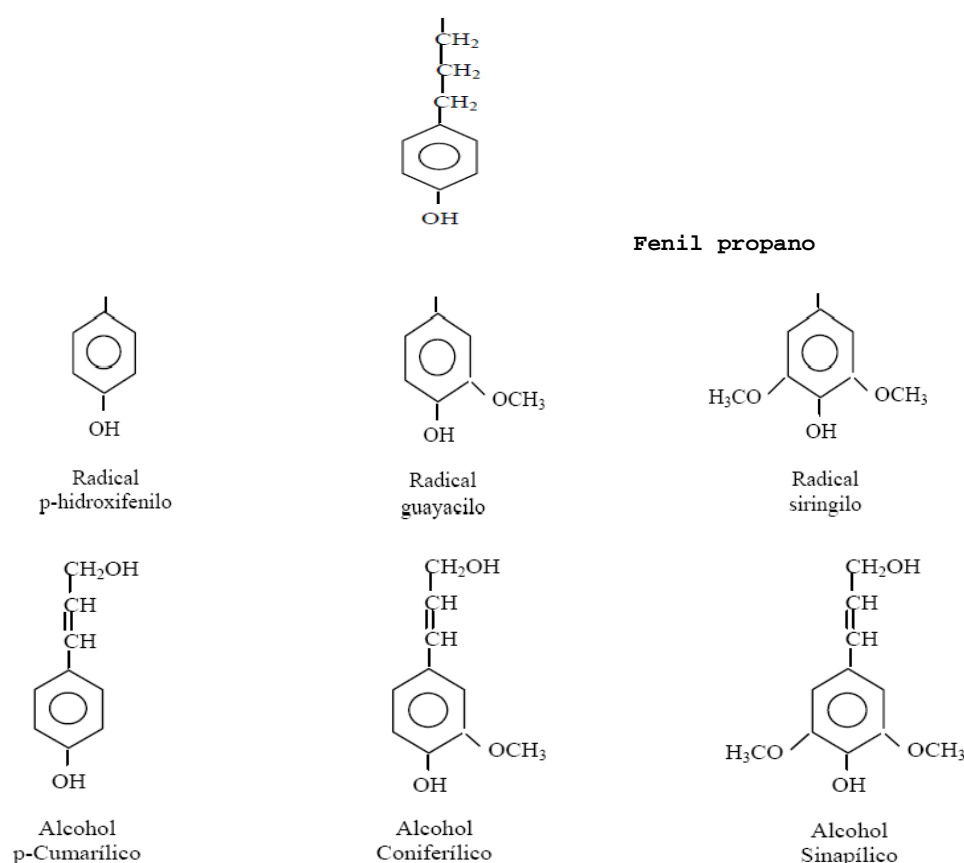


Figura 5.1. Unidades y monómeros básicos de la lignina ^[22].

La variación de la composición de la lignina es mucho mayor en frondosas que en las coníferas.

Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores viene sosteniendo la idea de una distribución al azar; tal es el caso de la estructura propuesta por Adler (1977) para la lignina tipo de maderas de coníferas, que se reproduce en la Figura 5.2 Sin embargo, otros autores concluyen que se trata de un polímero ordenado constituido por unidades estructurales idénticas, que se repiten ^[21].

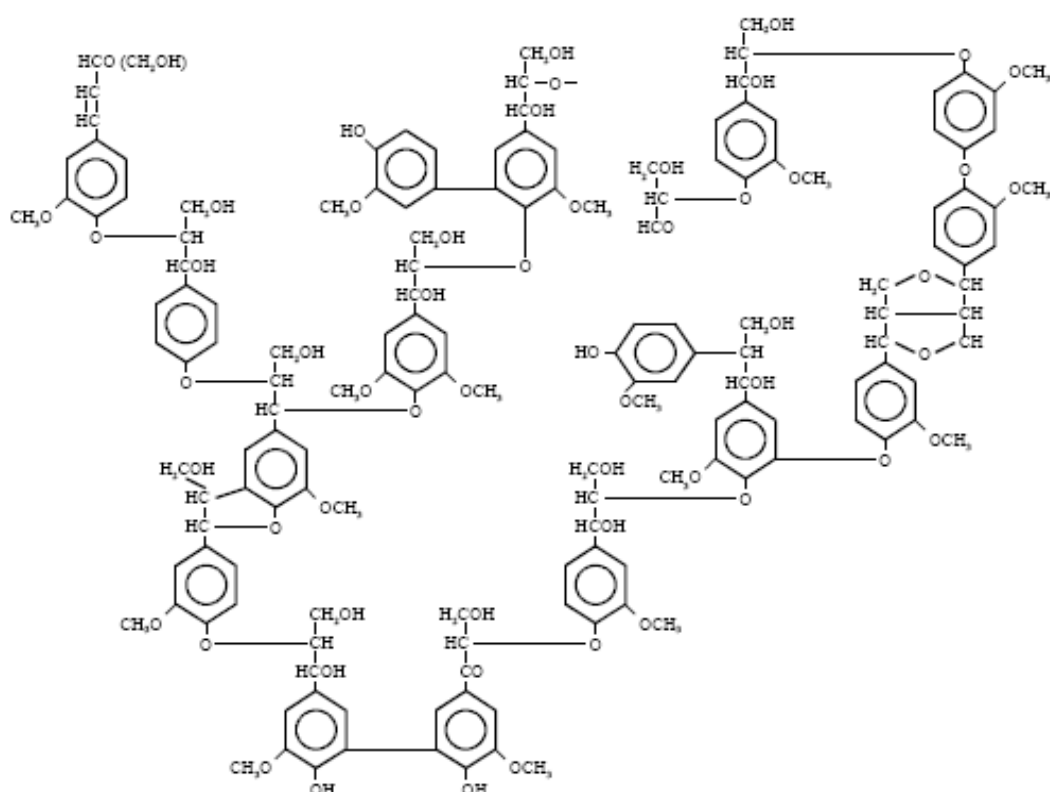


Figura 5.2. Estructura de la lignina tipo de coníferas propuesta por Adler^[4].

Debido a la imposibilidad de aislar la lignina de la madera sin degradarla, no es posible conocer con exactitud su peso molecular, aunque se estima que puede variar entre 1.000 y 20.000 Da. Las ligninas presentan color oscuro y son fácilmente oxidadas debido al alto contenido de compuestos aromáticos fenólicos. Son relativamente estables en medios ácidos minerales acuosos y solubles en bases acuosas y bisulfito caliente ^[22].

5.1.3.1. Tipos y características

La principal fuente industrial de lignina proviene de los procesos químicos de fabricación de pastas celulósicas.

En la actualidad, la materia prima predominante es la madera de coníferas como el *Pinus tecunumanii* y *radiata* o de frondosas como el *Eucalyptus grandis*. La producción de pastas de celulosa se lleva a cabo por descortezamiento y astillado de la madera, solubilización de la lignina y separación de las fibras celulósicas. En los procesos químicos, la deslignificación o separación del constituyente fibroso de la madera, *la celulosa*, del agente cementante, *la lignina*, se lleva a cabo mediante la acción de reactivos diversos, ácidos básicos, en digestores que operan a altas presiones y temperaturas. En estas condiciones, la mayor parte de la lignina se solubiliza, con lo que las fibras se desagregan entre sí y se liberan en forma de suspensión. La lignina extraída de la madera queda disuelta en las lejías negras resultantes del proceso de cocción (licor negro). Las maderas

frondosas se deslignifican con mayor facilidad que las coníferas porque tienen menor contenido de lignina ^[5].

Existen diferentes métodos de obtención de pastas químicas de celulosa, dependiendo de los agentes químicos empleados en la cocción. Las ligninas aisladas a partir de los distintos procedimientos de cocción presentan diferencias muy marcadas en cuanto a su estructura, propiedades físicas y químicas y posibilidades de aplicación. La Tabla 5.1 muestra un resumen de las características químicas más importantes de distintos tipos de ligninas.

Tabla 5.1. Propiedades químicas de tres tipos de lignina ^[22].

	Lignosulfonatos	Kraft	Organosolv
Composición elemental			
<i>C</i> (%)	53,0	66,00	63,00
<i>H</i> (%)	5,4	5,8	5,50
<i>S</i> (%)	6,5	1,6	
Contaminantes	Distintos productos de degradación (carbohidratos)	Ninguno	Ninguno
Grupos funcionales			
<i>OH</i> -fenólicos (%)	1,9	4,0	4,8
<i>OH</i> -alifáticos (%)	7,5	9,5	5,0
Sulfonatos	16,0	-	-
<i>HS</i> (%)	-	3,3	-
<i>OCH₃</i> (%)	12,5	14,00	19,0
Solubilidad	Agua en general		Disolventes orgánicos
Peso molecular (Da)	4000-150.000*	700*	700*
Enlaces predominantes entre unidades	Aril-alquil éteres (β -O-4)	C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres	C-C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril-éteres

Fte: Glasser, 1981.

*M_N se refiere al peso molecular predominante.

5.1.3. 2. Lignina

La lignina se obtiene como subproducto del proceso de fabricación de pasta de papel. Este proceso se caracteriza por su elevada flexibilidad, ya que el pH del medio de cocción puede ajustarse en todo el intervalo de valores mediante la modificación de las proporciones entre los reactivos. De esta forma, admite la producción de pastas de diferentes tipos y calidades para una amplia gama de aplicaciones.

La deslignificación en estos procesos se produce en cierta medida por la rotura de enlaces, pero principalmente se dan reacciones de solubilización de la molécula de lignina. Estas reacciones tienen lugar en los alcoholes bencílicos, en los éteres bencil-arílicos y en los éteres bencil-alquílicos unidos con la cadena lateral de las unidades fenil-propánicas. La lignina se solubiliza cuando el grado de sulfonación llega a ser de un grupo sulfónico por cada dos grupos metoxilo, por tanto, el grado

de sulfonación y de rotura de enlaces depende en gran parte del pH del licor de cocción ^[21, 36].

El carácter tensoactivo de la lignina que forman espumas, su acidez, alcalinidad y su elevada DQO son las principales causas por las que la recuperación de los licores procedentes de los procesos de pulpeo es hoy en día obligada.

Las reacciones de modificación de la lignina a menudo son necesarias para mejorar o aumentar las propiedades requeridas en las aplicaciones finales. También pueden servir para eliminar impurezas. Estas reacciones son la hidroximetilación, la oxidación, la sulfonación, la fenolación, entre otras. La primera es la empleada en el presente trabajo para aumentar la reactividad de la lignina hacia el formaldehído en la formulación de resinas ligno-fenol-formaldehído.

5.1.3.3. Posibilidades de aprovechamiento

Las aplicaciones de la lignina constituyen un campo de investigación que ha experimentado un espectacular avance en los últimos años. Sus posibilidades de aprovechamiento están basadas en su capacidad química para desempeñar funciones como dispersante y aglomerante. Además, la lignina se utiliza para otras aplicaciones específicas y como copolímero de resinas fenólicas. La importancia del aprovechamiento de la lignina viene dada por motivos económicos y medioambientales. Los licores negros de los procesos de obtención de pastas químicas, a partir de las cuales se va a aislar la lignina como subproducto, presentan una elevada carga medioambiental ^[23, 36, 45].

- Son efluentes con un alto caudal.
- Presentan un color muy oscuro, aun cuando se encuentran diluidas, lo que impide el paso de la luz solar, con el consiguiente perjuicio para la flora acuática.
- Tienden a formar espumas debido a la presencia de derivados lignínicos, que se comportan como surfactantes no biodegradables.
- Poseen una elevada DBO₅, alrededor de 80000 ppm O₂, lo que da lugar a una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, que a su vez origina la desaparición de la fauna existente en el cauce receptor del vertido y la limitación de su capacidad de autodepuración.
- Dan lugar a un desagradable e intenso olor, causado principalmente por la desorción de compuestos de azufre.

5.1.3.3.1. Copolímero de resinas fenólicas

El campo más novedoso para la utilización de la lignina corresponde a la producción de fenoplastos en general. La lignina puede actuar como copolímero en resinas fenol-formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF) debido a su similitud estructural con dichas resinas. En la Figura 5.3 se muestra las estructuras básicas de la lignina y la resina PF. La principal aplicación de estas resinas se centra en la industria de tableros aglomerados y contrachapados. No obstante, también se

utilizan como aislantes térmicos y acústicos, aislantes eléctricos y como materiales de fricción. En los últimos tiempos, las resinas fenol formaldehído (PF) han desplazado a las resinas urea-formaldehído (UF) como base de los adhesivos utilizados en la fabricación de tableros, a causa fundamentalmente de que presentan menores emisiones de formaldehído en su aplicación y de que ofrecen una alta resistencia a la humedad, lo que las hace adecuadas para revestimientos, incluso de exteriores ^[20].

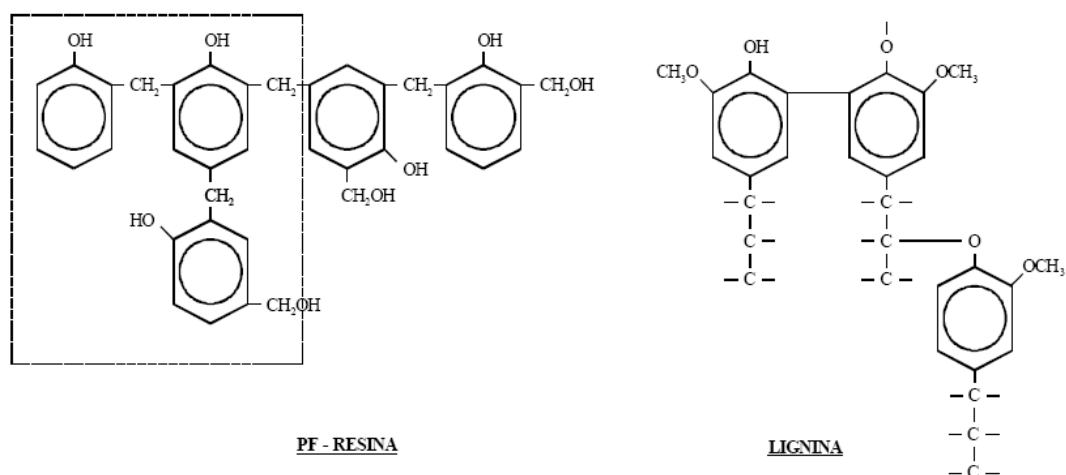


Figura 5.3. Estructuras de la resina PF y de la lignina ^[20].

5.1.3.4. Selección de la lignina como copolímero de resinas ligno-fenol-formaldehído

La elección de la lignina está basada en su precio y disponibilidad. Si tenemos en cuenta que los procesos de pulpeo todavía están en fase de desarrollo y que algunos de estos emplean dicha lignina como combustible en la fase de recuperación de reactivos; la lignina procedente del método kraft es la única disponible, después de recuperarla de dicho proceso, en cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de sustituir parte del fenol en las resinas fenol-formaldehído ^[23].

5.1.3.5. Modificación estructural

La modificación de la lignina es fundamental debido a su baja reactividad hacia el formaldehído. Este hecho viene dado por la mayor sustitución del anillo aromático lignínico respecto al del fenol y por los consiguientes impedimentos estéricos. De no modificarse, la calidad de la resina disminuiría de forma notable. La modificación de la lignina se puede abordar de distintas formas, entre las que se destacan la hidroximetilación, la fenolación y la desmetilación ^[28].

5.1.3.6. Selección del método

A tenor de lo anteriormente expuesto, la hidroximetilación es el proceso que mayor interés ha despertado entre los investigadores con vista a la síntesis de una resina ligno-fenol-formaldehído, ya que esta se enfoca hacia la síntesis de resinas tipo resol. Esto es así porque tanto la modificación de la lignina como la posterior síntesis de la resina se llevan a cabo en medio básico ^[17, 26, 37, 41, 47, 48].

5.1.3.6.1. Hidroximetilación

Mediante el proceso de hidroximetilación se introducen grupos hidroximetilo (CH_2OH) en el anillo aromático de la molécula de lignina por reacción de ésta con formaldehído. Con ello, se consigue aumentar la reactividad de la lignina, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetiléter a través de los cuales se lleva a cabo el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí ^[19].

La reacción de hidroximetilación de la lignina con formaldehído se lleva a cabo en medio básico a temperaturas moderadas ($40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$). Por su parte, el fenol se hidroximetila a $90\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la mayor energía de activación de esta reacción. En las condiciones indicadas anteriormente, las unidades de fenil-propano pueden reaccionar con compuestos electrófilos como el formaldehído ^[39, 53].

○ Reacción de Lederer-Manasse

A través de esta reacción el formaldehído se incorpora a la lignina en las posiciones activas libres del anillo aromático, esto es, posición *orto* respecto al grupo hidroxilo del anillo aromático. Se trata de una reacción exotérmica.

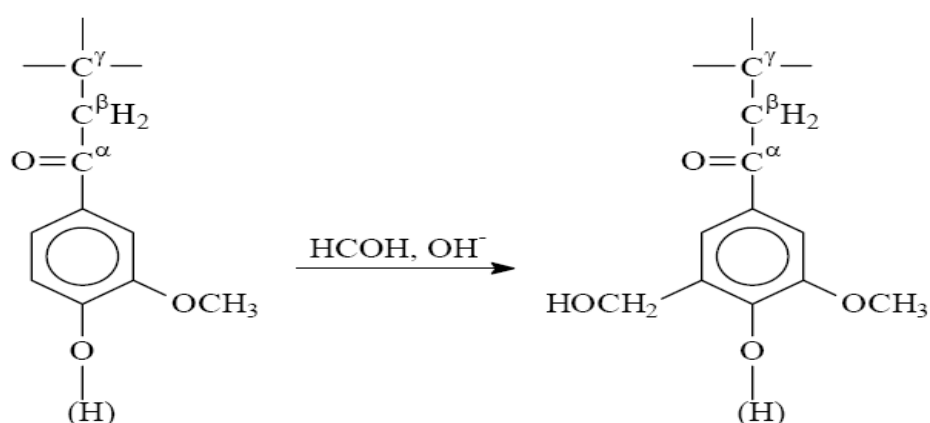


Figura 5.4. Reacción Lederer-Manasse

Esta reacción es la deseada ya que permite incorporar los grupos hidroximetilo en los anillos aromáticos de la lignina, aumentando la reactividad de la molécula.

Los grupos hidroximetilo existentes en el anillo aromático condensan formando puentes metilénicos. La reacción de condensación es endotérmica y puede producirse con protones activos o con grupos hidroximetilo de otros anillos aromáticos. Se ha observado que la primera posibilidad es mucho más lenta que la condensación de dos grupos hidroximetilo fenólicos. Por ello, la lignina una vez hidroximetilada presenta mayor reactividad hacia la condensación y la subsiguiente formación de puentes metilénicos, con lo que se favorece el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí ^[27, 30].

5.2 Resinas fenólicas

5.2.1 Formulación de resoles

La formulación de resinas fenólicas está influida por varios factores, como son la relación molar fenol/formaldehído, el catalizador (ácido, básico, sales metálicas o enzimas) y el tipo de resina, termoplástica o termoestable. A continuación, se describen el mecanismo de reacción y las variables de operación de mayor influencia sobre la formulación de resinas fenólicas resoles.

Las resinas fenólicas denominadas “resol” se generan por reacción entre formaldehído y fenol, en medio básico y con un exceso del primero respecto al segundo.

Esta reacción fue observada por primera vez por Lederer y Manasse (1894), nombre por la que es conocida en general. En primer lugar se produce la etapa de adición y posteriormente la etapa de condensación o formación del prepolímero. Durante la etapa de adición, el fenol reacciona rápidamente con el álcali para formar el ión fenóxido, de acuerdo con la ecuación 5.5 ^[27, 28, 30].

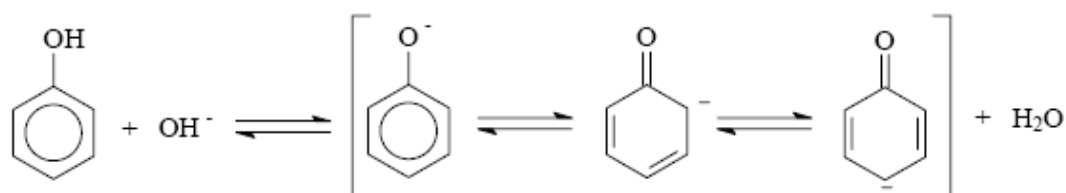


Figura 5.5. Ecuación de Lederer-Manasse

La reacción de alquilación en posición *orto* y *para* del fenol se produce durante la adición de formaldehído. El estado intermedio del grupo quinoide se estabiliza por el cambio del protón, como se muestra en las ecuaciones 5.6.

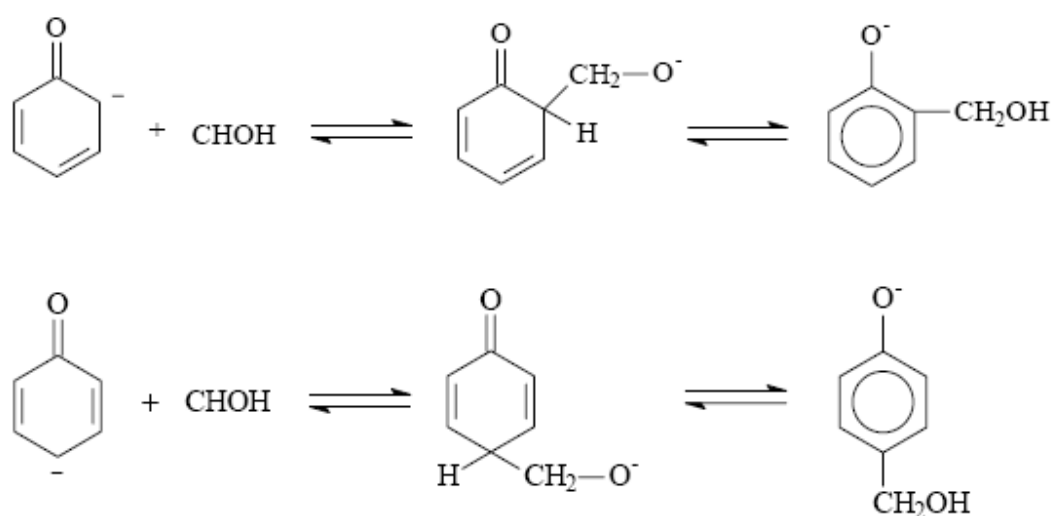


Figura 5.6. Ecuaciones de alquilación en posición orto y para del fenol.

En la Figura 5.7 se muestran los distintos compuestos hidroxifenólicos mono y polinucleares formados en la etapa de adición de la reacción de formaldehído con fenol, estables a temperatura ambiente.

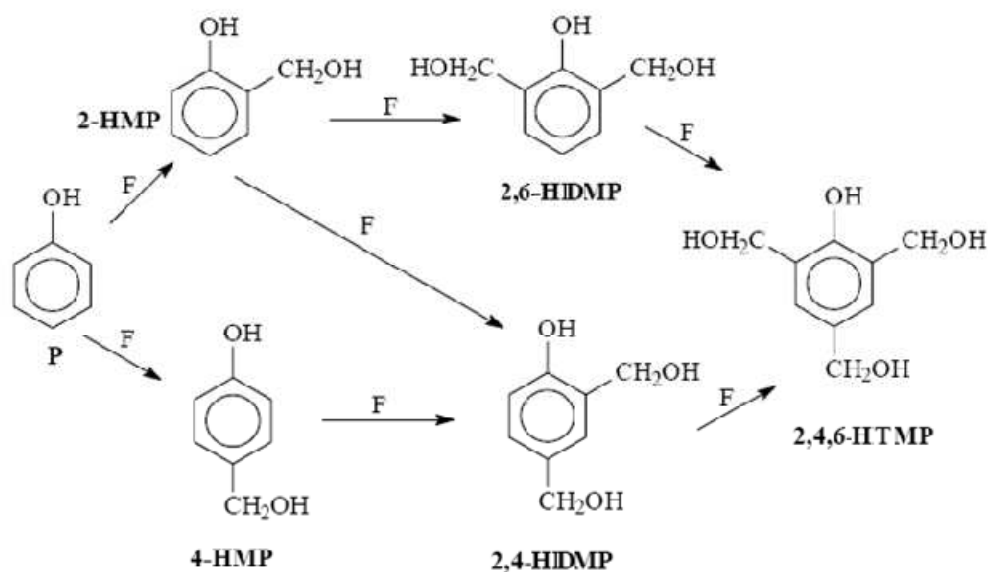


Figura 5.7. Etapa de adición del formaldehído sobre el fenol en una resina resol.

Una vez se han formado los compuestos hidroxifenólicos o compuestos fenólicos hidroximetilados, éstos pueden condensar consigo mismo o con el fenol directamente para dar el prepolímero. Estas alternativas se detallan en la Figura 5.8. La formación del prepolímero requiere una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 100 °C y un pH elevado. La cinética de la condensación

se ve desfavorecida a temperaturas inferiores a 60 °C. Por encima de 100 °C el entrecruzamiento es deficiente, lo que perjudica las propiedades finales de la resina. Si el pH es inferior a 9-10, el grado de entrecruzamiento también se resiente. Cuando se opera con un pH de 12-13, la resina sintetizada resulta muy higroscópica y de rápido envejecimiento ^[10, 22, 28].

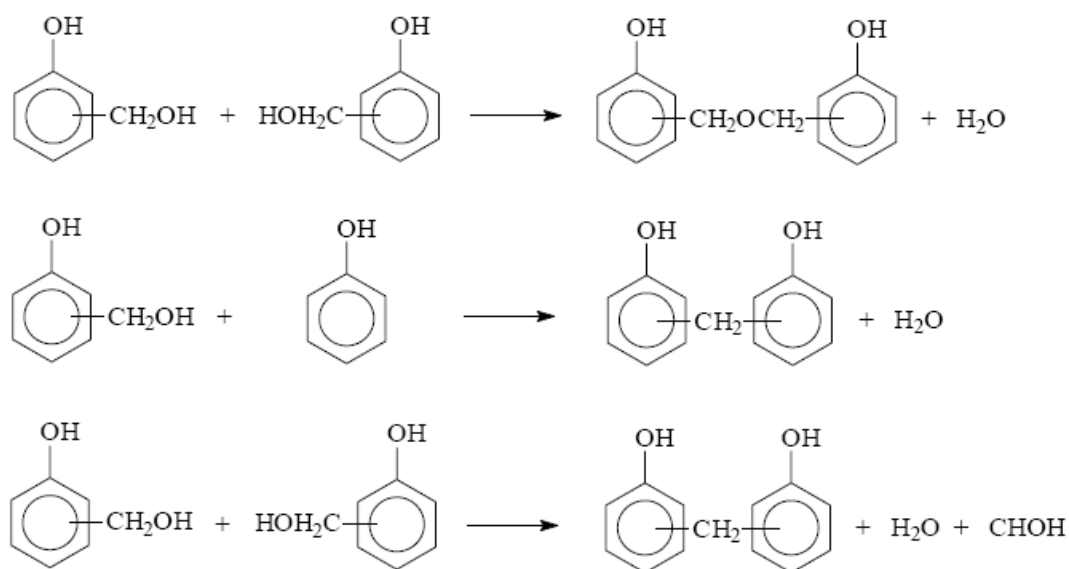


Figura 5.8. Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.

La reacción de condensación entre dos hidroximetil-fenol (HMP) se produce más rápidamente que entre el hidroximetil-fenol (HDMP) y el fenol. Este hecho se debe a que en el primer caso los grupos hidroximetilo activan la reacción de condensación, la cual puede liberar agua sólo o agua y formaldehído, según se forme un enlace dimetil éter o metilénico, respectivamente ^[52].

Las resinas resoles son polímeros termoestables que se caracterizan porque su síntesis se lleva a cabo generalmente en medio básico en condiciones muy diversas. Las relaciones molares formaldehído-fenol van de 1:1 a 3:1. Las variables que influyen sobre la formulación de la resina son la temperatura, la relación molar formaldehído-fenol, la concentración y el tipo de catalizador. Esta última variable tiene una gran influencia sobre la estructura molecular de la resina fenólica. Los catalizadores más empleados son el hidróxido sódico, el carbonato sódico y el amonio. El criterio de selección del catalizador es función de la resina que se pretende sintetizar ^[53, 54].

5.2.2 Aplicación de resoles

Seguidamente, se van a describir las distintas aplicaciones de las resinas resoles, las cuales van a depender de su solubilidad, es decir, de si se trata de resinas solubles en agua, en disolventes orgánicos o en alquilfenoles. Nótese, el caso

especial de las resinas resol sólidas, cuyas aplicaciones se centran en la producción de compuestos de moldeo ^[48].

Solubles en agua

- *Adhesivos para tableros.* Los productos de condensación del fenol y el formaldehído se emplean principalmente como adhesivos de la madera o de las astillas de madera. En la fabricación de contrachapados, aglomerados y tableros de fibras se usaban hace unos años resinas de urea-formaldehído. Las ventajas de este tipo de resinas eran su bajo costo, escasa coloración y reducido tiempo de curado. Sin embargo, el encolado no era resistente al agua y las emisiones de formaldehído eran cuantiosas. Las resinas PF son caras pero presentan alta resistencia al agua y no tienen los inconvenientes de las resinas urea-formol, al menos en esta aplicación.
- *Laminados (o recubrimientos).* Los recubrimientos de alta calidad para equipos eléctricos se obtienen por impregnación de papel con la resina fenólica y posterior tratamiento térmico (curado). Estos materiales se emplean habitualmente como aislantes y en la construcción en general.
- *Abrasivos.* Las resinas solubles en agua se emplean también para producir materiales abrasivos como el papel de lija y las ruedas de molienda. Estas resinas son las más adecuadas para la fabricación de estos materiales, ya que son muy reactivas, ignífugas y tienen alta resistencia al calor.

5.3. Resinas Ligno-Fenol-Formaldehído

El empleo de adhesivos basados en recursos naturales por la industria y el público en general es una alternativa que ha requerido el desarrollo de nuevas tecnologías. Recientemente, ha tomado auge el uso de extractos naturales como componente de adhesivos varios, entre los que destacan los materiales lignínicos. Las resinas sintéticas de formaldehído con fenol, resorcinol, melanina o urea, así como los poliésteres insaturados y los polímeros acrílicos y epoxis se han empleado a escala industrial desde hace unos 80 años.

A pesar de haberse incrementado el uso de adhesivos sintéticos, los procesos basados en la modificación química de productos naturales -taninos, lignina, carbohidratos y aceites insaturados- ofrecen la oportunidad de obtener una nueva generación de productos de alta calidad. Los materiales naturales, que presentan baja toxicidad, biodegradabilidad y disponibilidad, deben ser competitivos en términos técnicos y económicos en relación con los compuestos a los que sustituyen ^[25].

La formulación de las resinas ligno-fenólicas depende de las siguientes variables: el tipo de catalizador (bases o ácidos), el porcentaje de fenol sustituido por lignina, la relación molar catalizador/fenol-lignina y la relación molar formaldehído/fenol-lignina. A su vez, el tipo de resina se puede clasificar atendiendo a cómo se incorpora la lignina durante la formulación, es decir, ya sea como relleno o como copolímero ^[24].

5.3.1. Formulación de resoles

La lignina ha sido empleada como sustituto del fenol en las resinas resol en distintos porcentajes. Algunos autores emplearon los lignosulfonatos como relleno para formular resinas resol destinadas a la fabricación de contrachapados y aglomerados. La reducción del contenido de fenol por su elevado costo y toxicidad en las resinas fenólicas supuso la incorporación en su lugar de lignosulfonatos. Debido a la baja reactividad de este compuesto hacia el formaldehído durante la síntesis de estas resinas se comenzó a estudiar la incorporación de dicho polímero natural previamente modificado por hidroximetilación. El lignosulfonato, como componente de la resina, puede reaccionar con el formaldehído y con el fenol, con el aumento de temperatura, los grupos hidroximetilos reaccionan en las posiciones libres de otras unidades de lignosulfonato o de fenol para formar puentes metilénicos ^[15, 18, 51].

La síntesis de resinas resol con lignina modificada consta de tres etapas. En la primera se produce la adición de los fragmentos de lignina en posiciones *orto* del anillo aromático del fenol para obtener 3- ó 5-hidroximetilfenol derivados. Esta etapa de formación del polímero está seguida por la condensación entre los grupos hidroxilo de la lignina hidroximetilada y otros fragmentos de lignina (etapa de polimerización). A la temperatura de curado se forma un entrecruzado molecular tridimensional que termina por conferirle al material adhesivo un estado sólido rígido ^[20].

La cantidad de catalizador necesaria se puede adicionar sin ajustar el pH. Esta etapa, donde tiene lugar la formación del polímero, se puede llevar a cabo a una temperatura de 80 °C durante 2 h, aunque habitualmente se realiza en un intervalo de 40-80 °C y en tiempos de 2 a 4 h.

Las dosificaciones de reactivos para que se cumplan las relaciones molares son: formaldehído/fenol (F/P)=1.8 y hidróxido sódico/fenol (N/P)=0.77 ^[22]. Para regular el contenido en sólidos se añade el agua suficiente para obtener un porcentaje de aquel comprendido entre el 38 y 44,8 %. Con ello se logra además la disolución de todos los reactivos ^[23, 27, 31, 32, 33, 37].

Cuando se eleva el porcentaje de lignina sustituido, aumenta la viscosidad de las resinas LPF, al igual que lo hace su solubilidad en disolventes orgánicos. O lo que es lo mismo, se produce un mejor entrecruzamiento entre el grupo fenol-lignina con el formaldehído.

Otra de las propiedades que se ve afectada por la incorporación de lignina a la reacción es la disminución de la resistencia mecánica del adhesivo, así, la resina

modificada tiene peores propiedades en este sentido que la resina sin modificar [40].

La adición del formaldehído puede realizarse en distintos momentos de la reacción, lo que influye notablemente sobre las propiedades finales del prepolímero. Algunos autores dividen la cantidad de formaldehído a añadir en tres fracciones y las incorporan al principio de la reacción, cuando se alcanzan los 65 °C y a partir de los 80 °C. La adición del catalizador también se puede realizar por etapas en función de las temperaturas de reacción [13, 37, 40, 45].

En la segunda etapa de la síntesis de la resina tiene lugar la formación de la red polimérica, de ahí su nombre: polimerización. Las temperaturas de reacción suelen ser de 85-95 °C y los tiempos oscilan entre 2 y 7 h. Las resinas así obtenidas presentan viscosidades, medidas a 20 °C, comprendidas entre 150 y 450 cP. En algunos casos, se superan los 500 cP. El contenido en sólidos oscila entre un 38 y un 55 %. Por otra parte, el contenido formaldehído libre es menor del 1 % [13, 15, 18, 26, 31, 34, 37, 53].

5.4. Curado de las Resinas

El curado de las resinas resoles líquidas una vez formuladas, da lugar a un producto sólido y consiste en el aumento del tamaño de sus moléculas a través de procesos de alargamiento, ramificación y entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas para formar una red tridimensional de elevado peso molecular. El curado es una de las etapas más importantes en el desarrollo de las propiedades de las resinas fenólicas ya que determina las bondades de esta en unas condiciones dadas, con vistas a su aplicación final [38].

5.4.1. Descripción del proceso

El curado es un proceso complejo que tiene lugar en varias etapas, como muestra la figura 5.9.

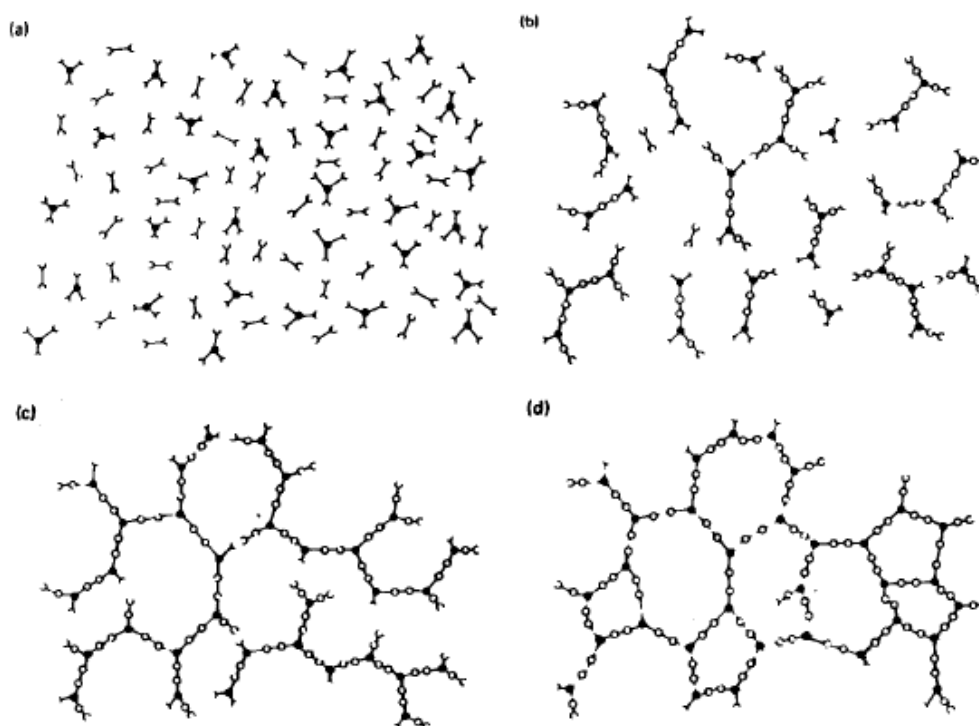


Figura 5.9. Representación de las distintas etapas del curado.

En primer lugar, al someter al prepolímero formulado (etapa A) a la acción del calor, sus cadenas lineales empiezan a crecer y a ramificarse simultáneamente, alcanzando la etapa B, es decir, el momento previo al punto de gelificación. Conforme la reacción prosigue, el peso molecular se incrementa rápidamente al continuar la condensación de cadenas entre sí. Finalmente, se produce el entrecruzamiento completo o etapa C del polímero termoestable. La transformación irreversible de líquido viscoso a gel elástico, momento en el que ya se podría identificar una red polimérica, se denomina punto de gelificación. Es decir, en este punto coexisten en equilibrio el líquido viscoso y el gel elástico ^[6, 36].

La *vitrificación*, que consiste en la transformación de un líquido viscoso, de un gel elástico o de ambos estados en una estructura cristalina, tiene lugar cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea. Durante la vitrificación se produce la interrupción del curado, ya que en el estado cristalino dicho proceso es extremadamente lento. La causa de esta disminución se debe a que la cinética del proceso global está controlada por la difusión y no por la reacción química.

La gelificación y la vitrificación son los dos fenómenos que experimenta toda resina termoestable durante su curado.

5.4.2. Reacción de entrecruzamiento de resol (PF)

La resina resol es un prepolímero termoestable que no necesita agentes o aditivos para el curado de la misma. La preparación de adhesivos a partir de estas resinas se basa en el curado térmico del prepolímero por policondensación. Hay resoles especiales a los que se les adiciona ésteres de ácidos carboxílicos, anhídridos, amidas o carbonatos para acelerar su proceso de curado. Durante el curado, el peso molecular del prepolímero aumenta hasta dar lugar a un gel (intermedio de la etapa B), el cual no es muy soluble en el medio de reacción (agua o alcohol). Mientras el disolvente se volatiliza durante el calentamiento, la resina resol evoluciona hasta llegar a ser sólida y rígida ^[35, 36,38].

5.4.3. Reacción de entrecruzamiento de la resina ligno-fenol-formaldehído

Las resinas ligno-resol no requieren la presencia de ningún agente de curado para producir su entrecruzamiento (Figura 5.10). El curado se suele llevar a cabo entre 100 y 200 °C y consta de dos etapas: gelificación y vitrificación. En el punto de gelificación el sistema pierde su fluidez debido a la insolubilidad que presenta el polímero en cualquier disolvente a elevadas temperaturas.

Esta etapa de gelificación corresponde a la formación de una red infinita constituida por macromoléculas entrecruzadas. Esto ocurre cuando el grado de curado se encuentra entre el 55 y el 80 % de su extensión. En la etapa de vitrificación, previa a la finalización del curado, se produce la transformación del líquido viscoso, del gel elástico o de ambos estados en una estructura cristalina, tal como se expuso en las resinas convencionales, sin lignina. Se ha observado que durante el proceso de curado los puentes metilénicos son las uniones termodinámicamente más estables. La incorporación de lignina en las resinas requiere un mayor tiempo de curado que las resinas resoles puros, ya que la reactividad de la lignina es mucho menor que la del fenol, reactivo parcialmente sustituido ^[6].

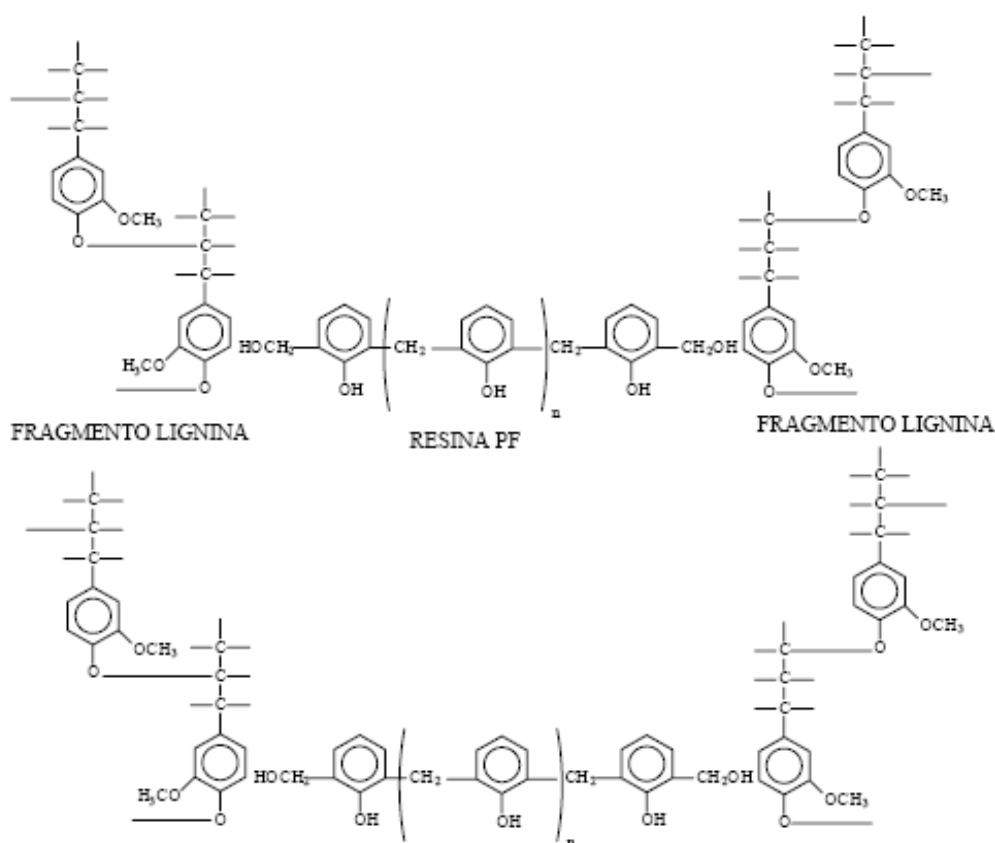


Figura 5.10. Copolimerización de la lignina con resinas PF resol.

5.5. Aplicación de las Resinas como Adhesivo en la Fabricación de Tableros

Los productos de condensación entre el fenol y el formaldehído se emplean principalmente como adhesivos de la madera o de astillas de madera. En la fabricación de contrachapados, aglomerados y tableros de fibras se usaban hace unos años resinas de urea-formaldehído. Las ventajas de este tipo de resinas eran su bajo costo, moderada coloración y reducido tiempo de curado. Sin embargo, el encolado no era resistente al agua y las emisiones de formaldehído eran cuantiosas. Por el contrario, las resinas PF son más caras pero presentan alta resistencia al agua y dan lugar a una menor emisión de formaldehído.

Así pues, las resinas fenólicas se han ido abriendo paso como compuestos básicos en la formulación de adhesivos para tableros en general, circunstancia que se hace extensible a las resinas ligno-fenólicas. El proceso de formulación de un adhesivo consiste en la incorporación de aditivos y cargas a las resinas. Los más empleados son el almidón, harina de madera y carbonato sódico, los cuales otorgan a las resinas viscosidades de hasta 4.000 cP ^[14, 15].

El siguiente paso consiste en la aplicación de presión y de temperatura para favorecer la eliminación del agua y proceder al curado del polímero.

El mecanismo de unión del adhesivo a la madera se debe fundamentalmente a la formación de puentes de hidrógeno entre la estructura de la resina y los grupos hidroxilo presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina. La penetración de la resina dentro de la estructura porosa de la madera también contribuye a potenciar la adherencia. Si la resina tiene un peso molecular demasiado bajo, ésta se difunde completamente a través de la madera, mientras que si es demasiado alto, se produce un sobrecurado y, en consecuencia, una mala adhesión [16, 25, 37, 40, 43, 45, 46, 47].

Al diseñar una resina fenólica que resulte adecuada para cada uno de los distintos tipos de tableros hay que tener en cuenta diferentes factores, como son:

- Relación molar de F/P.
- Relación molar de N/P.
- Tipo y contenido de catalizador (hidróxido sódico, ácido oxálico, etc.).
- Viscosidad de la resina líquida resol.
- Contenido de fenol y formaldehído libre.

Otros aspectos a tener en cuenta en la conformación de los tableros son los inherentes a su proceso de elaboración. Así, destacan entre otros los siguientes:

- Humedad de la madera.
- Aditivos y rellenos del adhesivo.
- Modo de introducir el adhesivo (líquido o sólido).
- Presión, temperatura y tiempo de contacto.
- Tiempo o ciclo de presión: 6-12 s/mm de espesor del tablero.

5.5.1.2. Tipos de Tableros aglomerados

Los tableros aglomerados incluyen los de partículas pequeñas (particleboard, PB), piezas rectangulares (waferboard) y piezas rectangulares orientadas (Oriented Strand Board, OSB). Al igual que en los tableros contrachapados, la resina empleada para esta aplicación debe cumplir una serie de especificaciones (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Propiedades de las resinas para preparar adhesivos de tableros aglomerados.

	PF	LPF
Sólidos (%)	38 - 48	
Viscosidad a 20 °C (cP)	275 – 450	78 -1300

5.5.1.2.1 Tableros de partículas rectangulares con orientación (Oriented Strand Board)

Estos tipos de paneles son empleados para revestimientos de exteriores. Se caracterizan por un tamaño de partícula de 25 a 75 mm de largo por 10 a 30 mm

de ancho y con un espesor de 0,5 a 2 mm. Los tableros con las partículas orientadas (90°) se introdujeron en el mercado internacional en los años 80. La orientación le confiere al panel unas propiedades de flexión superiores a las de los tableros con sus partículas distribuidas aleatoriamente. Las hojuelas van dispuestas en capas perfectamente diferenciadas y orientadas. Las capas exteriores son generalmente montadas en dirección longitudinal mientras que las capas internas están dispuestas en dirección perpendicular a la longitud del tablero y esta distribución es la que origina láminas resistentes y estables ^[47].

Este panel es encolado con resinas fenólicas, de cuatro tipos diferentes y resistentes al agua. Estas resinas son urea-formol, urea-melamina-formol, fenol formaldehído y poliuretano. En función del destino del tablero, éste será fabricado con uno u otro tipo de adhesivo, reservándose el uso de urea-formol para tableros de interior ^[47].

Por último, el panel es sometido a altas temperaturas y presiones, dando origen a tableros de grandes dimensiones que son luego cortados y sellados en sus cantos, con lo que se obtiene un tablero estructural, denso, con alto rendimiento, muy resistente dimensionalmente estable y duradero ^[47].

5.5.2. Selección de la aplicación estudiada

Como anteriormente se ha comentado, la aplicación más desarrollada para las resinas ligno-fenólicas tipo resol se centra en el campo de los adhesivos para tableros. De los diferentes tipos de tableros que se pueden fabricar, los más interesantes son los contrachapados de partículas orientadas (OSB). Se trata de materiales muy versátiles y con una amplia gama de aplicaciones. Se aplican preferentemente en:

- Carpintería y muebles: fabricación de puertas, muebles, mamparas, rodapiés, zócalos, encimeras, etc.
- Construcción: base de cubiertas, divisiones interiores, tabiques, doblado de paredes, falsos techos, prefabricados, base de suelos, encofrados y vigas.

Sin duda, el OSB ha sido el gran aliado y la mejor alternativa en madera para el sector de la construcción, en la medida que ha demostrado ser un producto seguro, con buen desempeño, que cubre rápidamente grandes áreas y provee solidez y rigidez a la armazón durante el levantamiento.

Pero independientemente de los usos señalados relacionados con la construcción, el OSB tiene también otras aplicaciones; gracias a su versatilidad puede emplearse con excelentes resultados en la industria del mueble, para la fabricación de parlantes, paneles de división, tapicería y embalajes ^[21].

6. FORMULACIÓN DE RESINAS RESOL LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO

6.1. Modificación estructural del lignosulfonato comercial

6.1.1. Hidroximetilación

La hidroximetilación es la incorporación de un grupo hidroximetilo en los anillos aromáticos del lignosulfonato por reacción con el formaldehído en medio básico. La molécula resultante puede, a su vez, reaccionar con el fenol para formar una resina ligno-fenol-formaldehído. Como los enlaces entre el fenol y la lignina modificada son a través del grupo hidroximetilado, resulta evidente la importancia de esta operación ^[27, 29].

6.1.2. Instalación experimental

La instalación utilizada para llevar a cabo los ensayos de hidroximetilación Figura 6.1 consta de un reactor de vidrio con agitación magnética, colocado sobre una manta de calentamiento, lo cual permite operar a una temperatura dada. La tapa del reactor presenta tres bocas esmeriladas a las que se conectan los siguientes accesorios:

- Condensador de reflujo, para evitar pérdidas de la mezcla de reacción.
- Termómetro de inmersión de cero desplazado.
- Boca para la adición del formaldehído o para la toma de muestras. En ciertas fases de la reacción esta boca se cierra mediante un tapón.

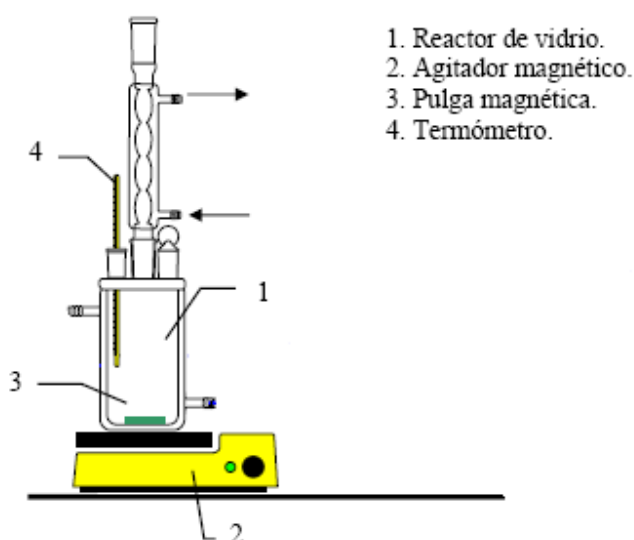


Figura 6.1. Representación de la instalación de hidroximetilación.

6.1.3. Procedimiento de operación

Inicialmente se procede a la solubilización de la cantidad de lignosulfonato en polvo correspondiente a cada experimento en una disolución de hidróxido sódico.

El lignosulfonato se añade al reactor paulatinamente, donde previamente se ha adicionado la disolución alcalina, para evitar así la formación de grumos.

Una vez que todo el lignosulfonato se ha disuelto, se tapa el reactor, se coloca el termómetro y se instala el sistema refrigerante. Se inicia el proceso de calentamiento y agitación de la mezcla hasta alcanzar el punto establecido de las variables tiempo- temperatura. Transcurrido este tiempo, se procede a disminuir la temperatura de la mezcla de reacción para añadir el formaldehído. Es conveniente tener en cuenta que la reacción de hidroximetilación es exotérmica, por lo que la adición del formaldehído a la mezcla de reacción provoca un aumento de temperatura de tres o cuatro grados. Superada esta fase, se fija la temperatura en el valor preestablecido procurando mantenerlo constante ^[7].

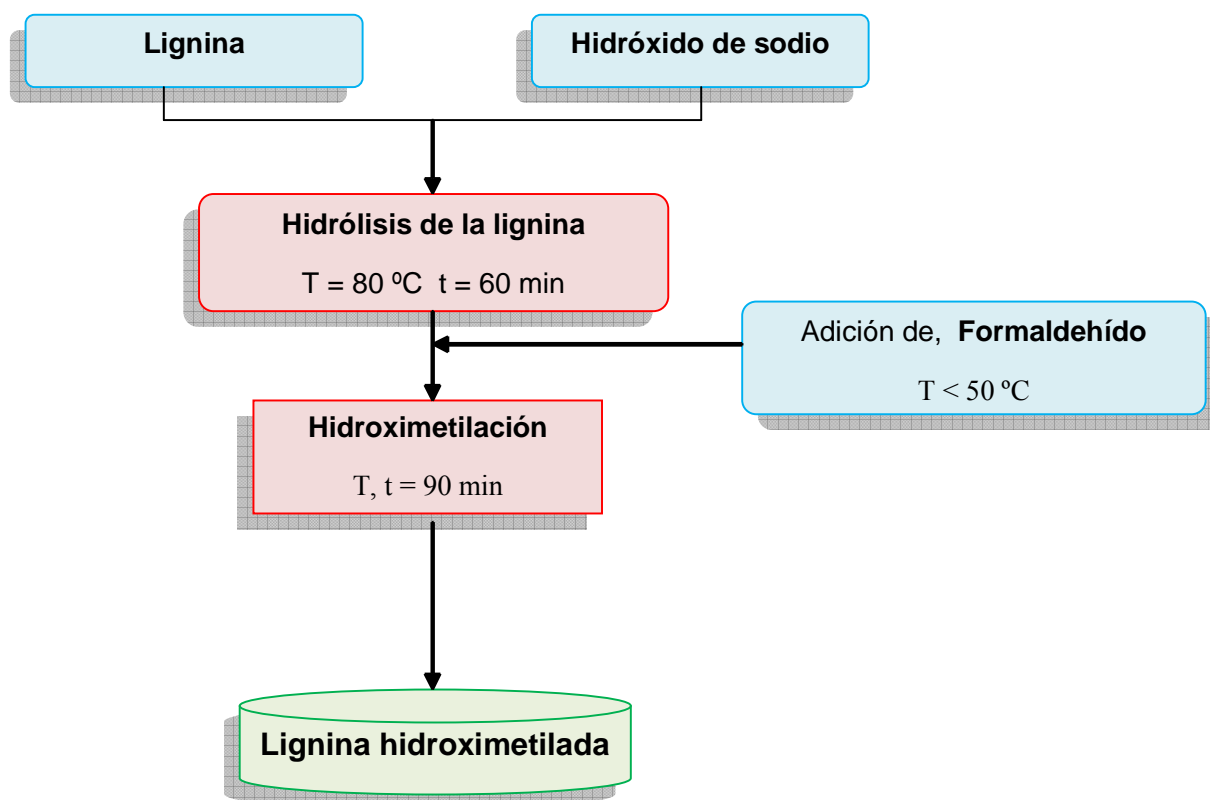


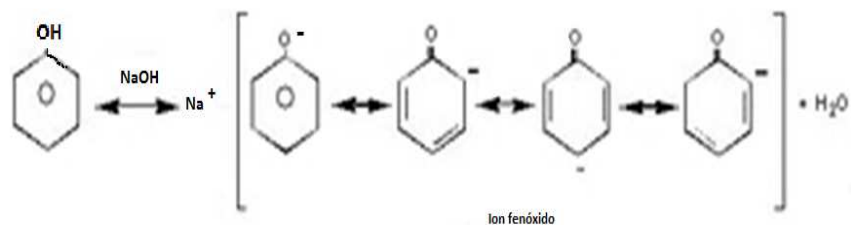
Figura 6.2. Esquema del procedimiento operativo de la hidroximetilación.

6.2. Obtención de la resina Ligno-Fenol-Formaldehído

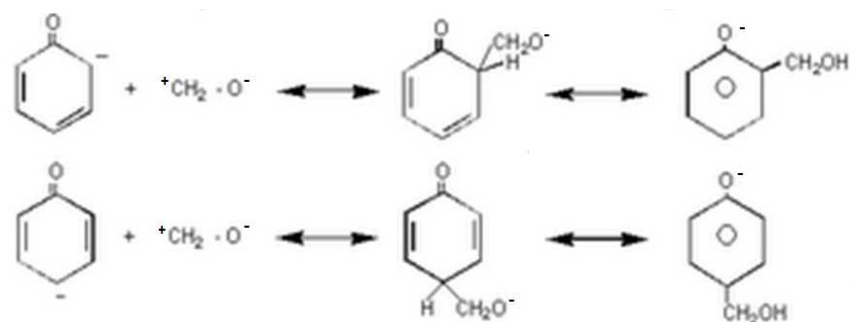
6.2.1. Polimerización

Es la segunda etapa de la síntesis de la resina LPF en donde tiene lugar la formación de la red polimérica, de ahí su nombre. La síntesis de resinas resol con lignina modificada consta de tres fases. En la primera se produce la adición de los fragmentos de lignina en posiciones *orto* del anillo aromático del fenol para obtener 3- ó 5-hidroximetilfenol derivados. Esta etapa de formación del

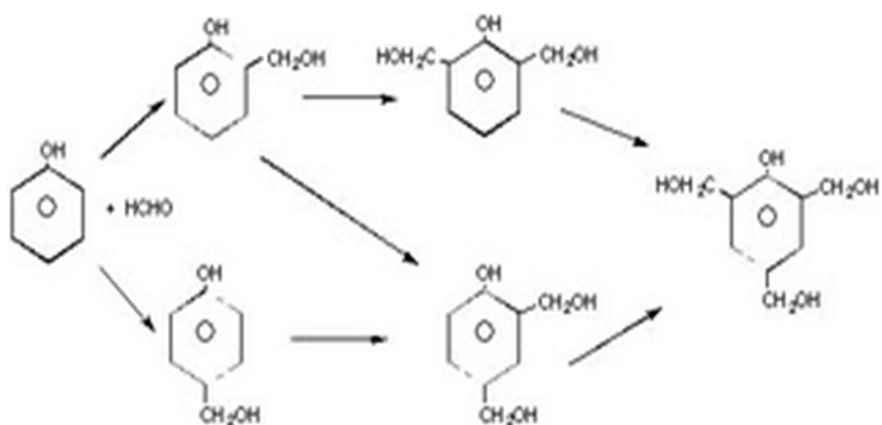
prepolímero está seguida por la condensación entre los grupos hidroxilo de la lignina hidroximetilada y otros fragmentos de lignina (etapa de polimerización), y finalmente a la temperatura de curado, se forma un entrecruzado molecular tridimensional que termina por conferirle al material adhesivo un estado sólido rígido (figura 6.3).



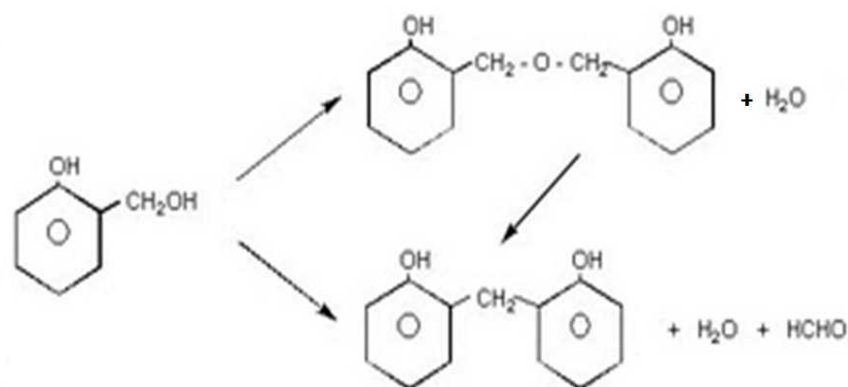
Etapa 1 formación del ion fenolato.



Etapa 2 Proceso de la metilación.



Etapa 3 proceso de polimerización.



Etapa 4 Proceso de entrecruzamiento

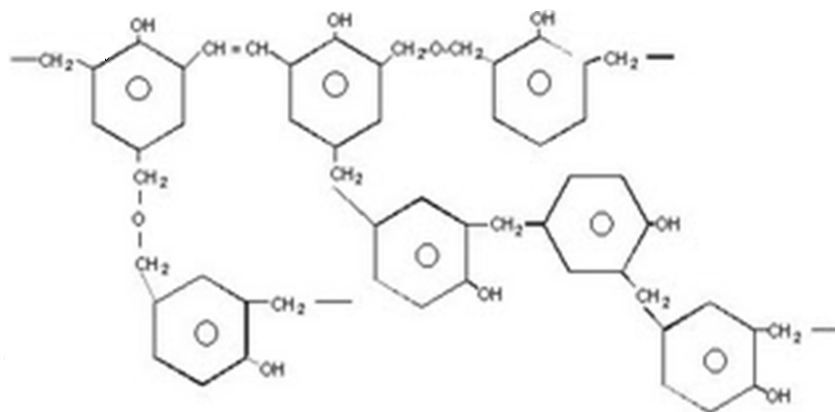


Figura 6.3. Síntesis de reacción de la resina resol

6.2.2. Instalación experimental

El equipo que se emplea para llevar a cabo la síntesis de la resina, se esquematiza en la Figura 6.3. El matraz de reacción está dotado de tres bocas esmeriladas, donde se alojan un refrigerante de reflujo, un sistema de agitación, un termómetro y un embudo de adición para el formaldehído. Todo el conjunto se sitúa sobre una manta calefactora con control de temperatura dando inicio a la etapa de reflujo la cual se lleva a cabo durante el tiempo preestablecido.

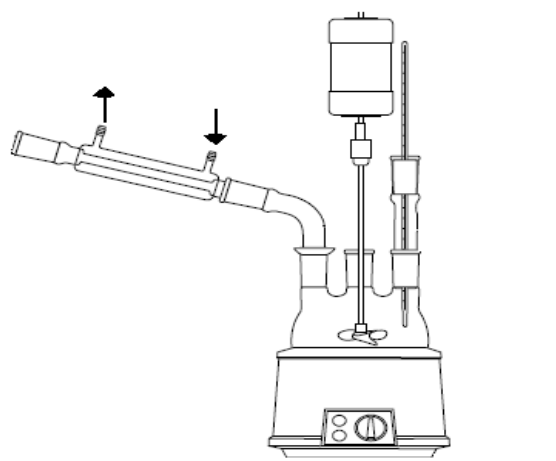
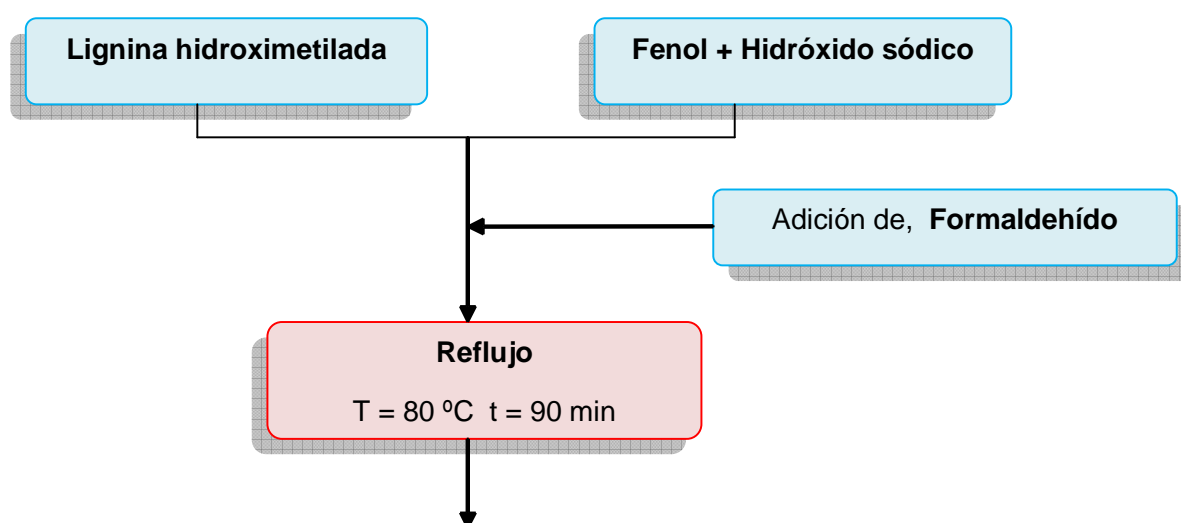


Figura 6.4. Sistema de reflujo para la fabricación de la resina destilación a vacío.

6.2.3. Procedimiento de operación

El procedimiento operativo comienza con la pesada de las cantidades de lignina hidroximetilada y demás reactivos, que se introducen en el matraz de síntesis. En todos los casos es necesario adicionar agua destilada al medio de reacción para favorecer la disolución de los reactivos. Tras la carga de todos los reactivos, se conectan los sistemas de reflujo y de agitación a una velocidad constante. Se calienta el medio de reacción y una vez alcanzada la temperatura de polimerización, se añade el formaldehído con ayuda de un embudo. Las sucesivas adiciones de este reactivo se efectúan en distintos periodos comprendidos en el tiempo total de reacción.

Finalizada esta etapa, se retira el condensador a reflujo y se tapa esa boca. En esas condiciones tiene lugar la polimerización de la resina, operación que se prolonga durante un tiempo estipulado ^[12, 32].



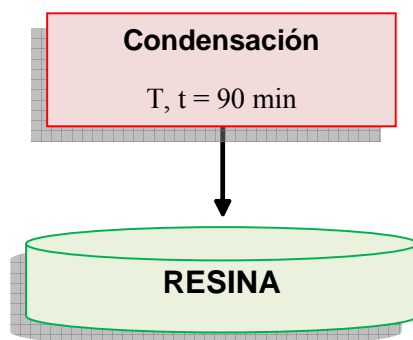


Figura 6.5. Procedimiento operativo para la formulación de la resina ligno-resol

7. PROCESO INDUSTRIAL DE FABRICACION DE TABLEROS OSB

Los tableros de partículas Oriented Strand Board (OSB) son sin duda un componente estructural muy importante tanto en la industria de la construcción moderna como en la industria del mueble. Gracias a su versatilidad, resistencia, dureza y durabilidad puede emplearse con excelentes resultados, además este es un producto innovador, ecológico y de bajo costo.

7.1. Descripción del proceso

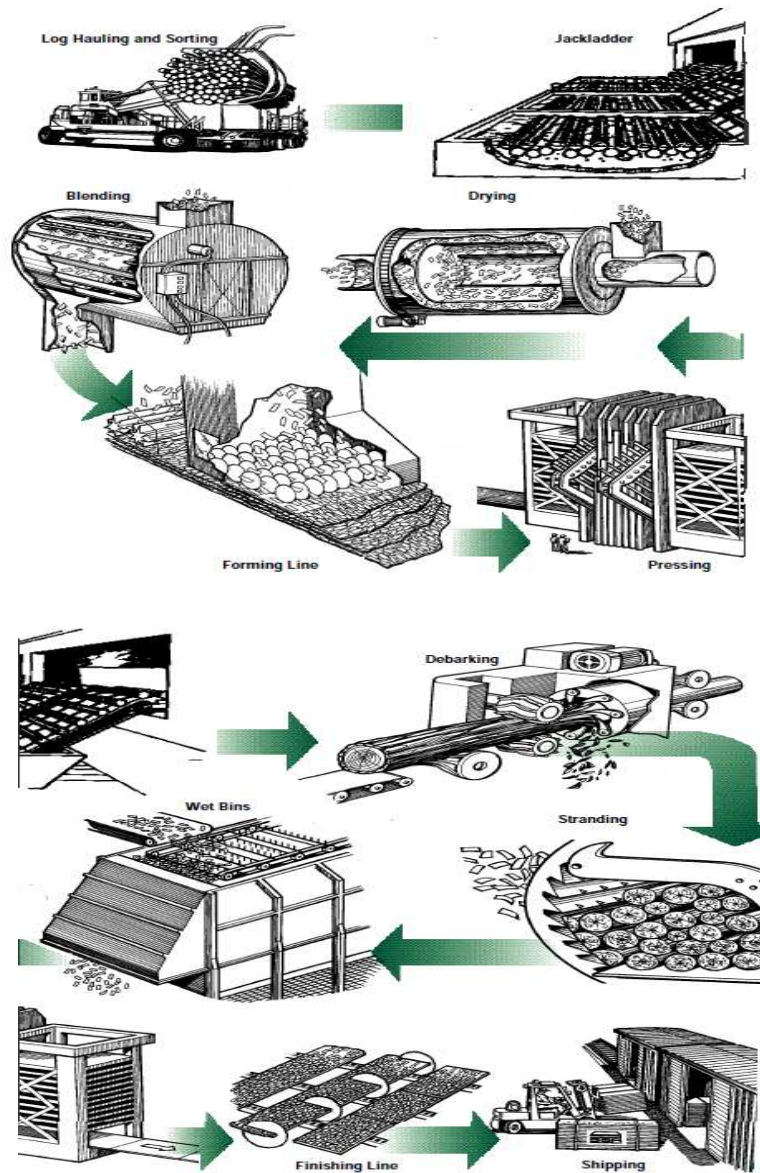
Para la fabricación de tableros OSB a partir de *Pinus tecunumanii* se empieza por el proceso de recolección de los leños en donde estos son llevados a una maquina encargada del pelaje y corte a una longitud más reducida (cuerdas) tal como se muestra en la figura 7.1; los residuos de pelaje son usados como combustible en el sistema ^[14].

El siguiente paso del proceso es la obtención de las hojuelas para ello se introducen en una máquina de corte (hojuelador) las piezas de madera, de donde se obtienen las hojuelas con las dimensiones predeterminadas para el proceso y con un espesor uniforme, luego de obtener las hojuelas estas son dirigidas a la máquina encargada de mezclarlas con la resina y un impermeable en donde se realiza el proceso de encolado por medio de unas pistolas de aire que inyectan dentro del mezclador generalmente la resina fenólica durante un tiempo preestablecido; después de este paso las hojuelas pasan a una máquina encargada de organizarlas en la dirección dependiendo de la capa que se va a formar tal como se puede observar en la figura 7.1 ^[14].

Las capas de la superficie generalmente se alinean paralelamente a la dirección larga del tablero (vea Figura 7.1). La capa interna normalmente se cruza y se alinea en forma perpendicular a las capas externas o de la superficie.

Después de formar la estera de hojuelas estas son llevadas al proceso de curado realizado por una prensa en donde se somete dicha estera a una presión y temperatura establecidas, permitiendo de esta manera formar un rígido y denso tablero estructural ^[14].

Por último los tableros se refrescan antes de realizar el corte para clasificarlos según sus tamaños y ser almacenados, luego serán enviados a su destino final.



Fuente: OSB Performance by Design Manual. Canadian edition 2004.

Figura 7.1. Proceso de fabricación de tableros OSB.

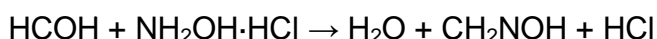
8. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

8.1. Caracterización de las resinas PF y LPF

8.1.1. Determinación de Formaldehído Libre

La cantidad de formaldehído libre de las muestras de resinas que se obtengan se calculan siguiendo el método de la hidroxilamina hidrocloreto con valoración al punto de equivalencia (normas DIN 16 916-02 Sección 6.15 e ISO 9397). Para ello se empleó un pH-metro de mesa Orion EA 940 Medidor de pH/ Redox (ORP) (mv) y Iones específicos (ISE).

El procedimiento experimental es el siguiente: se pesan entre 0,4 y 0,6 g de muestra, la cual se disuelve en 20 ml de agua destilada y 40 ml de isopropanol. A continuación se ajusta el pH de la mezcla, primero a un valor comprendido entre 2 y 3 con ácido clorhídrico y, posteriormente, a pH 3,5 con una disolución de hidróxido sódico 0,1N. Posteriormente, se añaden 10 ml de una disolución de hidroxilamina hidrocloreto al 10 % y se deja agitando la mezcla durante 10 min. Dicha adición conduce a la siguiente reacción:



La valoración por retroceso del ácido clorhídrico formado en esta reacción con NaOH 0,1 N hasta pH 3,5 proporciona una medida de la cantidad de formaldehído libre existente en la muestra inicial. El porcentaje en peso de formaldehído libre viene dado por la ecuación:

$$F(\%,p) = \frac{3 \cdot N \cdot V}{m}$$

Donde N representa la normalidad de la disolución de NaOH empleada en la valoración, V la cantidad de NaOH (ml) empleada en la valoración y m la cantidad de muestra (g) analizada.

Reactivos empleados

Tabla 8.1. Reactivos empleados en la experimentación.

REACTIVO	PUREZA MÍNIMA
Ácido clorhídrico	35.0%
Formaldehído	22.0%
Hidróxido sódico	98.0%
Hidroxilamina hidrocloreto	98.0%
Fenol	98.0%

8.1.2. Determinación del pH

El valor de pH de las resinas formuladas se determinará utilizando un pH-metro digital. Marca Orion EA 940.

8.1.3. Determinación de la viscosidad

La medida de la viscosidad se realizará con un viscosímetro digital rotacional especificado para sustancias altamente viscosas. Viscosímetro Rotacional Selecta ST-2010-L.

8.1.4. Determinación de la densidad

Este parámetro se determinará por medio del método gravimétrico – volumétrico utilizando un picnómetro convencional. Balanza Analítica Precisa 205^a con precisión 0,01mg.

8.1.5. Determinación de sólidos totales

El contenido de sólidos en las resinas se obtendrá gravimétricamente por diferencia de pesos antes y después de la eliminación del disolvente al someter la muestra a calentamiento. Balanza para determinación de humedad Precisa HA 300, rangos de medición 0-100% de humedad absoluta y 0-100 % de contenido en seco, resolución 0,01 % (humedad / contenido en seco) 0,001 g (uso como balanza de pesado).

8.2. Propiedades Físicas y Mecánicas de los tableros OSB

8.2.1. Densidad Específica.

La densidad específica de un tablero aglomerado determina las propiedades mecánicas de este, puesto que cuanto más denso sea, más fuerte y duro será. La resistencia dependerá de lo seco que este se encuentre y de la dirección en la que se hayan cortado las hojuelas lo cual siempre se hará en dirección a la fibra

[18, 45].

Para la verificación de esta propiedad física se pesan las probetas y se calcula el volumen mediante la determinación de sus dimensiones (largo, ancho y espesor), a continuación se obtiene el cociente entre la masa y el volumen de la probeta.

8.2.2. Resistencia a la flexión estática

Los materiales poliméricos presentan un comportamiento mecánico que depende de su carácter visco-elástico. El análisis del comportamiento mecánico y dinámico de los polímeros proporciona información sobre su estructura.

Entre todas las propiedades de estos materiales, las mecánicas son normalmente las más importantes, puesto que en general todas sus aplicaciones implican algún grado de carga. Así pues, la selección del material adecuado para una aplicación determinada se basa normalmente en propiedades como la resistencia a la flexión. A su vez, esta propiedad depende fundamentalmente de la composición y estructura de los materiales poliméricos, de la humedad, de la edad y de la temperatura de almacenamiento ^[15, 18, 45].

A continuación, se describe el ensayo mecánico que se aplica para conocer las propiedades mecánicas del tablero, lo cual implica la realización de ensayos de flexión.

8.2.2.1. Método de Operación

La resistencia a la flexión de un material representa su capacidad para soportar fuerzas aplicadas en su eje longitudinal. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son realmente una combinación de fuerzas de tracción, compresión. El método más empleado para realizar los ensayos de flexión consiste en un sistema de tres puntos de carga sobre el que se apoya una barra de sección rectangular en dos soportes. La carga se realiza en un punto situado entre los dos soportes, como se muestra en la Figura 8.2. Las propiedades de flexión se calculan a partir del esfuerzo y deformación que se producen en la superficie externa de la probeta ensayada. La temperatura incide desfavorablemente sobre la resistencia a la flexión y el módulo. La velocidad de deformación es función de la frecuencia y fuerza de la carga a la que se realiza el ensayo, del espesor de la muestra y de la distancia entre los soportes. La resistencia a la flexión aumenta con dicho espesor ^[45].

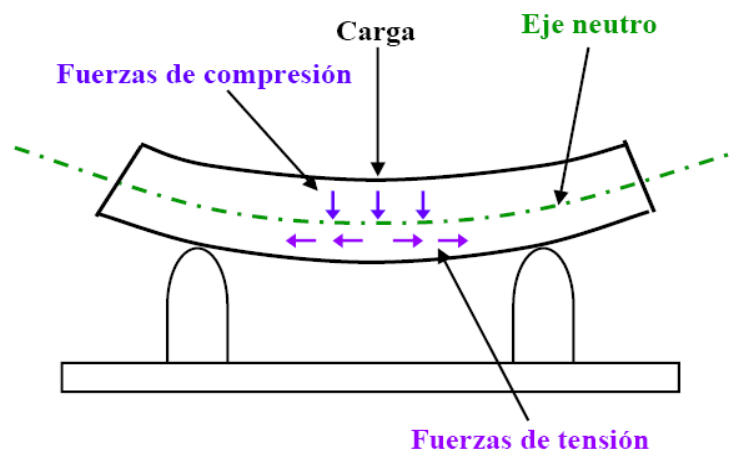


Figura 8.2. Fuerzas implicadas en un ensayo de flexión.

9. METODOLOGÍA

9.1. Síntesis de la resina resol (PF)

Para la obtención de la resina PF-00 (Método propuesto por Çetin y Özmen) se pesó 200 g de fenol y se disolvió en 522 ml de formaldehído al 22 % (relación molar F/P: 1.8) y se agitó por 10 min. A continuación se adicionó 164 ml de NaOH 10 N (relación molar N/P: 0.77) hasta alcanzar aproximadamente un pH de 11 y se agitó por otros 10 minutos, posteriormente se calentó la mezcla a 80 °C permitiendo la reacción por 2 horas^[12].

9.2. Síntesis de las resinas ligno-sustituidas.

Parte a. Hidroximetilación

El proceso de hidroximetilación de la lignina es el siguiente: en primera instancia se disuelve la lignina en una solución de NaOH de concentración 10N por 45-60 minutos a una temperatura de 80°C. Posteriormente se enfría la suspensión por debajo de 45°C y se le agrega el formaldehído al 22 % teniendo el cuidado de que la temperatura no suba más de 55°C, manteniéndola finalmente a 45°C por 1.5h.

La resina LPF 0-20 se preparó de la siguiente manera:

A la formulación original de la resina PF se le agregó lignina hidroximetilada como relleno equivalente al 20%, 25% y 30% en peso de fenol. A estas resinas se le denominaron LPF 0-20, LPF 0-25, LPF 0-30

En la primera sustitución se reemplazó el 20% en peso de fenol (40 g) por lignina disuelta en 60 ml de agua y 33 ml de la solución de NaOH 10N, siendo la cantidad de solución de NaOH utilizada la estimada para mantener la relación molar de la resina final (N/P: 0.77) y el pH requerido. Posteriormente se adicionó 104 ml de formaldehído al 22%, con este volumen también se mantiene la relación molar F/P: 1.8 de la resina final.

Finalmente para la obtención de las resinas LPF 0-25 y 0-30, se reemplazó el 25% y el 30% en peso de fenol por lignina (50g y 60g respectivamente) obteniéndose ligninas hidroximetiladas para ser usadas posteriormente como relleno en la formulación de la resina ligno-fenol-formaldehído.

Nota: Para la hidroximetilación de la lignina con sustitución 25% los volúmenes de NaOH 10N y formaldehído 22% utilizados fueron de 41 ml y 131 ml respectivamente; lo mismo aplica para la sustitución del 30%, siendo los volúmenes de hidróxido de sodio 10N y de formaldehído 49 ml y 156 ml respectivamente. Esto con el fin de mantener las relaciones molares de NaOH/Phenol y Formaldehído/Phenol.

Parte b. Polimerización.

Una vez hidroximetilada la lignina se procede a preparar la resina ligno-fenol-formaldehído de acuerdo a la formulación establecida sustituyendo una parte del fenol por la lignina hidroximetilada. Para la obtención de la resina fenol-formaldehído se estableció anteriormente una relación molar total de N/P: 0.77 y una relación molar total de F/P: 1.8. En primera instancia se disuelve 160 g de fenol en 131 ml de NaOH 10N por 10 minutos, se mezcla con la lignina hidroximetilada y se calienta la solución hasta aproximadamente 60°C, se agrega 418.00 ml del formaldehído al 22%, teniendo el cuidado de que la temperatura no suba por encima de 90°C, ya que la reacción es exotérmica y por encima de esta temperatura la mezcla comienza a ebullición. La reacción se estabiliza a 80°C y se mantiene en estas condiciones por un tiempo entre 2 y 3 horas. La cantidad de reactivos y el tiempo utilizado determinan la viscosidad final que alcanza la resina en la figura 9.1 se presenta el sistema de fabricación para la resinas.

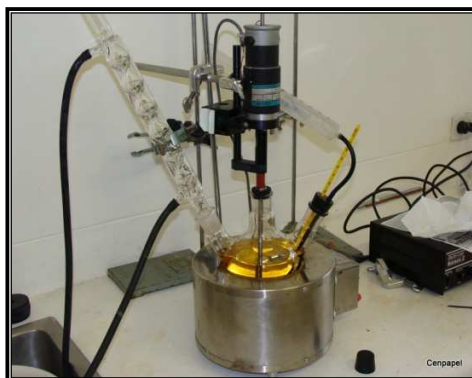


Figura 9.1. Sistema de fabricación de la resina luego de hidroximetilación de la lignina

Nótese que el volumen total de hidróxido de sodio y el del formaldehído utilizados en las dos etapas (hidroximetilación y polimerización) de cada sustitución equivale a 164.00 ml de hidróxido de sodio y 522 ml de formaldehído; volúmenes estimados para mantener las relaciones molares totales de estos reactivos en las resinas finales. Datos recopilados Anexo F.

9.3. Conformación de tableros OSB (Oriented Strand Board)

Las especies utilizadas para la elaboración de los tableros como se mencionó anteriormente, fueron *Pinus tecunumanii* y *Eucalyptus grandis*. De cada una de estas especies se elaboraron cuatro (4) tableros, uno por cada referencia o sustitución. En total se obtuvieron ocho (8) tableros de 40 cm x 40 cm x 1,5 cm, con el objetivo de tener una muestra representativa de probetas para los ensayos a realizar.

En primera instancia se procedió al corte de las hojuelas de cada una de las especies, seguidamente se pesó la cantidad de éstas requerida para cada tablero

(1235g), igualmente se pesó la cantidad de resina calculada para que la proporción de esta en el tablero correspondiera al 6% (129g). El paso siguiente fue el proceso de encolado el cual se realizó en un equipo acondicionado y diseñado por Cenpapel como se muestra en la figura 9.3.



Figura 9.2. Proceso de pesaje de hojuelas y resina.



Figura 9.3. Proceso de encolado de las hojuelas

Posteriormente se procedió a la conformación del tablero mediante la disposición de las hojuelas en un molde de madera de dimensiones 40 cm x 40 cm, se dispusieron las capas de hojuelas encoladas orientadas perpendicularmente y en las proporciones antes mencionadas, esto es, la primera capa constituida por el 20% del peso total del tablero, la capa intermedia por el 60% en dirección perpendicular a la anterior, y por último la tercera capa con el 20% restante, orientada en la misma dirección que la primera capa.



Figura 9.4. Conformación del tablero.

Después de la conformación de cada tablero (8 en total), se procedió a realizar el proceso de prensado en una prensa hidráulica con calentamiento, realizando un prensado en frío y luego un prensado en caliente bajo las condiciones establecidas en la tabla 10.2 y como se muestra en la siguiente figura 9.5.



Figura 9.5. Proceso de prepsado y psado



Figura 9.6. Tablero de partículas OSB

Las características de los tableros OSB fabricados experimentalmente son las siguientes: razón de encolado: 6%; espesor del tablero: 15 mm y área del tablero: $0.4 \times 0.4 = 0.16 \text{ m}^2$ [7].

Las características técnicas del adhesivo son: porcentaje de sólido: 50.5%; viscosidad: 450 cP y pH: 10.96. La conformación del colchón tiene un peso total de 1100 g. Las tres capas de cada tablero se conforman como muestra la figura 9.7.

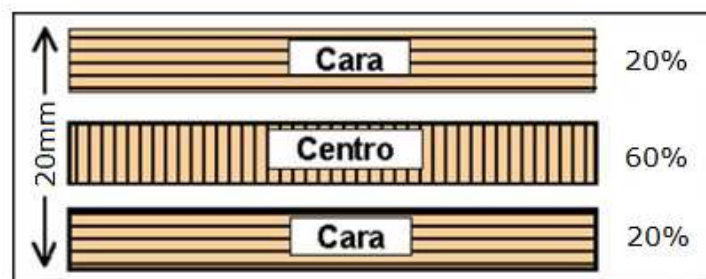


Figura.9.7. Conformación de las capas del tablero.

10. ENSAYOS PRELIMINARES Y RESULTADOS

10.1. Caracterización Resinas

En los ensayos preliminares para la obtención de las diferentes resinas sustituidas programadas, se encontraron dificultades en el procedimiento seleccionado debido a que las resinas obtenidas presentaron viscosidades muy altas (apariencia de gel); imposibilitando transvasarlas y en consecuencia aplicarlas durante el proceso de encolado, por lo cual se hizo necesario perfeccionar la técnica de síntesis mediante el ajuste de algunos parámetros; a saber, tiempos de reacción y temperatura. Además en ensayos anteriores realizados por la Corporación Centro de Capacitación y Desarrollo Tecnológico para la industria Papelera (CENPAPEL) intentaron realizar una sustitución total del fenol por lignina; sin obtener resultados óptimos debido a la menor disponibilidad de posiciones orto y para de las unidades fenil-propano, que se encuentran bloqueadas por grupos metoxilos que dificultaron la adición de formaldehído al anillo bencénico, lo cual puede realizarse lentamente en algunas posiciones meta y producirse una baja densidad de entrecruzamiento en resinas lignina-fenol-formaldehído, cuando la proporción de lignina iguala o supera valores del 40% de reemplazo. Esta situación explica la disminución de la calidad de la unión adhesiva o aglomerante en resinas lignina-fenol-formaldehído donde se ha reemplazado valores iguales o superiores al 40% en peso de fenol por lignina, lo que imposibilita su uso en la fabricación de tableros aglomerados.

No obstante, las sustituciones del 35% y 20% si presentaron las características requeridas para la fabricación de tableros contrachapados. Los resultados obtenidos de estos dos últimos ensayos se relacionan en la tabla 10.1.

Tabla 10.1. Resultados de ensayos preliminares.

Resina	Viscosidad (cP)	Sólidos (%)	Formaldehído libre (%)	Observaciones
PF 006 - 5	79,75	50,84	0,061	0% sustitución de fenol por lignina.
LPF 003	40,89	46,23	0,330	Se reemplaza el 35% de fenol por lignina previamente hidroximetilada disuelve en un volumen reducido de agua y NaOH 10N, obteniéndose una resina con una mayor viscosidad y sólidos.
LPF 004	38,67	46,14	0,250	Se reemplaza el 20% de fenol por lignina hidroximetilada.

10.2. Conformación de tableros OSB

Se pretendía elaborar con cada una de las resinas ligno-fenólicas obtenidas en el procedimiento anterior (sustituciones del 0%, 20%, 35%) tableros aglomerados OSB con hojuelas de las especies en estudio con el objetivo de tener una muestra representativa de probetas para los ensayos a realizar; sin embargo durante la conformación de los tableros se encontró que la resina con reemplazo del 35% carecía de las propiedades adhesivas necesarias para la fabricación de estos aglomerados. Por lo tanto se optó por realizar los ensayos correspondientes con las dos últimas resinas obtenidas, es decir aquellas cuyas sustituciones correspondían al 0% y 20% de lignina. En total se elaboraron 10 tableros de los cuales los resultados y características se detallan en la tabla 10.2. Las condiciones bajo las cuales se fabricaron estos tableros y que son similares a las utilizadas a escala industrial; también se pueden observar a continuación.

Tabla 10.2. Condiciones y referencias de los diferentes tableros OSB.

1. Característica de los tableros	
Densidad (g/cm ³):	0.7
Dimensiones (cm ³):	40x40x1
Temperatura de curado (°C):	180
Tiempo de preprensado (min):	5
Tiempo de prensado (min):	8
Presión (psi):	45
1.1 Conformación	
1ª capa(%):	20
2ª capa(%):	60
3ª capa(%):	20
1.2 Orientación de las hojuelas	
❖ 1y 3: orientación paralela	
❖ 2: orientación perpendicular a 1 y 3	
2. Características de la resina PF	
Masa por tablero (g):	129
Proporción por tablero (%):	6
Densidad (g/cm ³):	1.2
Contenido de sólidos (%):	52
3. Características de la resina LPF	
Sustitución de fenol (%):	20
Proporción por tablero (%):	6
Densidad (g/cm ³):	1.4
Contenido de sólidos (%):	48.2
Masa por tablero (g):	140
Característica de las hojuelas	
Género – especie :	Pino - tecunumanii Eucalyptus - grandis
Humedad (%):	9.35

Tabla 10.3. Densidad y contenido de humedad de los tableros OSB.

Tableros		Densidad (g/cm ³)		Contenido de humedad (%)	
1-1	Eucalipto No. 1 RLPF	0,566	0,541	8,90	9,04
1-2	Eucalipto No. 2 RLPF	0,493		9,10	
1-3	Eucalipto No. 3 RLPF	0,565		9,12	
2-1	Eucalipto No. 1 RPF	0,507	0,532	8,74	8,87
2-2	Eucalipto No. 2 RPF	0,558		9,01	
3-1	Pino No. 1 RLPF	0,588	0,549	9,70	9,46
3-2	Pino No. 2 RLPF	0,522		9,24	
3-3	Pino No. 3 RLPF	0,537		9,45	
4-1	Pino No. 1 RPF	0,561	0,596	9,27	9,04
4-2	Pino No. 2 RPF	0,630		8,81	

Tabla 10.4. Resultados ensayos de flexión estática tableros OSB.

Tableros		Flexión estática			
		Modulo de ruptura (kg/cm ²)		Modulo de elasticidad (kg/cm ²)	
		Paralela	Perpendicular	Paralela	Perpendicular
1-1	Eucalipto No. 1 RLPF	26,4	207,4	7.699,8	30.455,6
1-2	Eucalipto No. 2 RLPF	146,9	221,0	23.417,6	69.383,0
2-1	Eucalipto No. 1 RPF	107,3	82,6	9.121,2	14.818,9
2-2	Eucalipto No. 2 RPF	126,2	89,2	23.362,1	15.525,4
	Pino No. 1 RLPF	135,6	225,5	40.174,6	37.913,7
3-2	Pino No. 2 RLPF	118,0	62,8	10.829,6	9.503,2
4-1	Pino No. 1 RPF	87,5	64,0	30.775,2	16.034,0
4-2	Pino No. 2 RPF	79,0	162,9	9.473,6	36.963,9

En la tabla 10.4 se puede observar que los valores obtenidos en el módulo de elasticidad para las diferentes probetas se encuentran muy por debajo de los estándares establecidos y permitidos, por tal motivo se opta por realizar nuevos ensayos con el fin de ampliar el rango de la proporción de sustitución de fenol por lignina y de esta manera poder obtener la cantidad de reemplazo óptima y unos tableros de mejores características.

11. RESULTADOS FINALES Y DISCUSIÓN

11.1. Caracterización de las Resinas

Los resultados de la caracterización de las cuatro (4) resinas se recogen en la Tabla 11.1. Los análisis de las resinas están referidos a las muestras líquidas obtenidas (exceptuando la referenciada como 0-00) por hidroximetilación y una

posterior polimerización. Conviene destacar la importancia de determinar los parámetros físicos de las resinas obtenidas, ya que estos permiten identificarlas y establecer si se encuentran dentro de los rangos exigidos para la fabricación de tableros aglomerados.

Tabla 11.1. Caracterización de las resinas obtenidas.

REFERENCIA	0-00	0-20	0-25	0-30
DENSIDAD (g/mL)	11.181	11.624	11.637	11.646
FORMALDEHÍDO LIBRE (%)	0.19	0.23	0.27	0.31
HUMEDAD (%)	58.62	51.64	47.31	42.88
pH	12.24	11.80	11.31	10.17
CONTENIDO EN SÓLIDOS(%)	41.38	48.36	52.69	57.12
VISCOSIDAD(cP)	268	649	855	110,63

pH

Para garantizar que la reacción de hidroximetilación de Lederer-Manasse ocurra es importante que los valores de pH se encuentren entre 8 y 11, debido a que se necesita un medio de reacción básico que permita disociar el hidrógeno del grupo hidroxilo de la lignina, dando lugar a una estructura aromática con carga negativa en el anillo, en equilibrio con otras formas cetónicas, lo que facilita las posiciones necesarias para que se introduzca el formaldehído en el anillo del lignosulfonato. En definitiva, es necesario un pH básico para que se desprotone el anillo aromático del lignosulfonato y así poder introducir el grupo hidroximetilo ^[23, 37].

Se puede observar que los valores de pH de las resinas sintetizadas relacionados en la tabla 11.1 no varían considerablemente, a excepción del valor de pH=10.17 obtenido para la última resina referenciada como 0-30 (sustitución 30% en peso de fenol por lignina); debido a que esta resina en particular tiene mayor incorporación de lignosulfonato lo cual acidula el medio de reacción. Aún así con dicho valor de pH esta resina es adecuada para su empleo como aglomerante en la fabricación de tableros contrachapados.

Formaldehído libre

La cantidad de formaldehído consumido está directamente relacionado con el valor de pH, por lo tanto es fundamental controlar este parámetro con el fin de evitar que el formaldehído reaccione consigo mismo (reacción de Canizarro), y se introduzca en la cadena lateral de la lignina (reacción de Tollens), dando como resultado una conversión de formaldehído elevada, pero la obtención de un lignosulfonato que apenas se verá modificado en el sentido deseado, esto es, hidroximetilado.

En la tabla 11.1 se observa que la mayor parte del consumo de formaldehído se da en la resina PF (0% sustituida) y en las resinas sustituidas con el 20% y 25%

en peso de fenol, además los mayores consumos de formaldehído se alcanzan en los experimentos en los que el pH del medio de reacción es superior a 11.5. En el último ensayo se presenta el pH más bajo (pH=10.17) y es el que registra la menor conversión de formaldehído.

Viscosidad

Los valores de pH leídos a la cuatro (4) resinas sintetizadas se encuentran entre 10 y 12.3 (básico), lo que garantizó una mayor conversión de formaldehído y un mejor rendimiento en la reacción de polimerización. Consecuentes con estos resultados son los valores obtenidos de viscosidad, los cuales son aceptables para su uso en la fabricación industrial de tableros aglomerados; a excepción de las resinas rotuladas como PF 0-00 y LPF 0-30, cuyos valores de viscosidad están por debajo del rango aceptable. Basados en la tabla 11.1 se deduce que la resina referenciada como 0-25 es la que presenta mayor valor de viscosidad; este parámetro verifica las propiedades aglomerantes en esta resina comparable con las que comúnmente se usan para este propósito.



Figura 11.2. Resinas obtenidas.

11.2. Tableros OSB

11.2.1. Densidad Específica.

Como se muestra en la tabla 11.2 la densidad específica de los tableros elaborados con P.tecunumanii en comparación con los parámetros fijados por Masisa S.A., se encuentran dentro del rango establecido para su aplicación en la industria mobiliaria, por tanto esta propiedad física revela la resistencia y durabilidad de los tableros obtenidos.

Tabla 11.2. Resultados densidad específica

<i>Densidad específica Kg/m³</i>		
<i>Resinas</i>	<i>E.grandis</i>	<i>P.tecunumanii</i>
0-00	549	633
0-20	561	597
0-25	557	576
0-30	-	523

11.2.2. Propiedades Mecánicas – Ensayo de flexión estática.

Tabla 11.3. Propiedades físicas-mecánicas E.grandis





Eucalyptus grandis						
PROPIEDADES		MASISA S.A		TABLEROS FABRICADOS		
		OSB		PF	LPF	
		Mobiliario	Construcción	0-00	0-20	0-25
Espesor (mm)		15-18	18	15,2		
Densidad(kg/m³)		560	680	549	561	557
Módulo de elasticidad (N/mm²)		3500	5500	3713,18	3296,12	3677,32
		1400	3500	2562,09	2010,63	2537,76

Tabla 11.4. Propiedades físicas-mecánicas P.tecunumanii

Pinus tecunumanii							
PROPIEDADES		MASISA S.A		TABLEROS FABRICADOS			
		OSB		PF	LPF		
		Mobiliario	Construcción	0-00	0-20	0-25	0-30
Espesor (mm)		15-18	18	15,2			
Densidad(kg/m³)		560	680	633	597	576	523
Módulo de elasticidad (N/mm²)		3500	5500	4117,24	3954,86	4276,38	1466,65
		1400	3500	3005,59	2372,92	2112,10	728,80

Con base en los datos de la tabla anterior se puede observar como los resultados del módulo de elasticidad cuando las hojuelas de la capa superficial del tablero están orientadas perpendicularmente con respecto a los apoyos; son mucho más altos que los obtenidos cuando dichas hojuelas están orientadas paralelamente; lo cual refleja la forma o disposición más conveniente del aglomerado en el momento de su aplicación. Además también se observa que los valores obtenidos para el módulo de elasticidad se aproximan a los especificados por industrias con trayectoria y experiencia en la manufactura de este tipo de productos como es el caso de Masisa S.A. (Industria Chilena tabla 11.5) y a los establecidos por la

norma DIN 68 705 (tabla 11.6). Aunque no se puedan destinar estos tableros para la construcción, se puede inferir que sí se podrían utilizar para mobiliario.

Si se observa más detenidamente el valor obtenido del módulo de elasticidad perpendicular para el tablero referenciado como Pinus 0-25 es el que más se aproxima al requerido en la norma citada anteriormente y está dentro del rango de uso especificado por Masisa S.A. para ser utilizado en la fabricación de mobiliario. La tendencia del módulo de elasticidad en función de la sustitución de lignina en las resinas y de la especie se puede observar claramente en los Anexos D y E.

Tabla 11.5. Propiedades físico-mecánicas tableros OSB Masisa S.A.

		Espesor/mm				
		OSB Mobiliario				OSB Construcción
Propiedades	Tolerancia	9	25	12	15-18	18
Densidad (kg/m ³)	± 30	640	540	600	560	680
Tracción (N/mm ²)		0,34	0,30	0,34	0,32	1,00
Flexión (N/mm ²)	Perpendicular	22	18	22	20	45
	Paralelo	11	9	11	10	30
Módulo de elasticidad (N/mm ²)	perpendicular	3500	3500	3500	3500	5500
	Paralelo	1400	1400	1400	1400	3500
Hinchamiento Espesor 24 hs (%)		25	20	20	20	10

Fte: <http://www.masisa.com/arg/esp/productos/tableros/osb/fabricacion/como-se-fabrica-el-osb/1570/529>

Tabla 11.6. Propiedades mecánicas de tableros

Propiedades de tableros	Tablero de láminas		Tableros de fibras		Tableros de partículas OSB	
	Exterior	Interior	HDF ¹	MDF	Mobiliario	Construcción
Espesor (mm)	12-15	16-19	4	6-19	19	19
Densidad específica (kg/m ³)	550-700	450-650	900	680-750	620	700
Flexión (N/mm ²)	60-100	10-15	40-60	10-40	19	22
Flexión ⊥ (N/mm ²)	20-40	-	43	18-35	18	20
Mod. de elast.(MOE) (N/mm ²)·10 ³	7,0-12,0	1,0-1,5	-	2,0-2,2	3,0	4,5
Mod. de elast. ⊥ (N/mm ²)·10 ³	1,5-3,0	-	-	2,0-2,1	2,8	3,3
Enlace interno (IB) (N/mm ²)	-	-	0,45	0,18-0,70	0,38	0,45
Enlace interno húmedo (N/mm ²)	-	-	0,10	0,020-0,20	-	0,20
Enlace interno, seco (IB) (N/mm ²)	-	-	0,35	0,15-0,65	-	0,32
Absorción de agua, 24 h (%)	-	-	45	15-35	-	-
Absorción de agua, 240 h (%)	-	-	70	-	-	-

Fte: Gardziella y col., 2000.

¹ Tablero de fibra de alta densidad.

² Referido a la norma DIN 68 705.

12. CONCLUSIONES

A partir del trabajo experimental realizado y de su discusión se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ❖ Se ha sintetizado una resina fenol-formaldehído sustituyendo parte del fenol por lignina, sin que sus propiedades varíen en exceso respecto a las de las resinas comunes. También, se ha estudiado la evolución del resto de propiedades de la resina (formaldehído libre, viscosidad y contenido en sólidos) en función de las condiciones y variables de operación NaOH/Phenol y Formaldehído/Phenol.
- ❖ De la síntesis de las resinas se puede concluir que la rotulada como 0-25 es decir aquella que tiene una sustitución parcial de fenol por lignina del 25% es la que mejores características presento, aproximándose bastante a los rangos de los estándares establecidos; en lo que se refiere a los parámetros de viscosidad y contenido en sólidos; por tal razón se deduce que en particular esta resina se puede utilizar sin mayores inconvenientes en la fabricación de tableros aglomerados.
- ❖ Según los resultados obtenidos se determinó que el porcentaje de fenol reemplazado por lignina, afecta directamente las propiedades aglomerantes de las resinas por cuanto se observa un aumento en la viscosidad y el contenido de sólidos cuando se incrementa dicho porcentaje principalmente en el rango comprendido entre el 20% y 25% de sustitución, cuando se reemplaza una mayor proporción de fenol por lignina el valor de la viscosidad aumenta hasta superar el límite máximo de el rango de viscosidad establecido para este polímero haciéndose imposible su utilización como aglomerante debido a que tiende a solidificarse formando una pasta de difícil manejo y a su vez disminuyendo la calidad de la unión adhesiva en la resina lignina-fenol-formaldehído.
- ❖ De acuerdo al estudio realizado, en la síntesis de resinas fenol-formaldehído, el fenol puede sustituirse parcialmente por lignina hasta un porcentaje en peso que no exceda el 30%. Por encima de este parámetro se observó que las propiedades adhesivas de las resinas obtenidas disminuyeron notablemente, además presentaron una viscosidad elevada comportándose estas como un gel y no como un aglomerante; y con sustituciones aún mayores, como una pasta rígida, lo que imposibilitó su aplicación en la fabricación de tableros aglomerados derivados de la madera.

- ❖ Para las condiciones en las cuales se realizó el presente estudio y considerando los resultados, argumentos y planteamientos establecidos en el análisis realizado precedentemente, se puede concluir que el adhesivo formulado a partir de la resina ligno-fenol-formaldehído sintetizada, presenta unas propiedades similares a las de un adhesivo obtenido a partir de resinas fenol-formaldehído comunes utilizadas en la fabricación de tableros de partículas orientadas Oriented Strand Board (OSB).

- ❖ Se ha comprobado que la especie de madera que mejor afinidad presenta con la resina ligno-fenol-formaldehído en la elaboración de tableros aglomerados OSB es el pino tecunumanii, ya que se alcanzaron mejores resultados físico-mecánicos en los tableros fabricados con esta especie.

- ❖ De todo lo anterior se desprende que las resinas obtenidas mediante una sustitución parcial de fenol por lignina en conjunto con los aglomerados OSB derivados de especies forestales colombianas, a saber Pino tecunumanii y Eucalyptus grandis, podrían constituirse en productos innovadores, y mediante el perfeccionamiento de las técnicas de elaboración; se podría lograr masificar su uso con miras a remplazar algunos materiales utilizados en mobiliario o en construcción.

- ❖ Queda demostrada la factibilidad de sustituir parcialmente el fenol por lignina en la obtención de resinas ligno-fenol-formaldehído, como también la factibilidad de fabricar aglomerados a partir principalmente de la especie Pinus tecunumanii; y por lo tanto, se expone que diseñando nuevas técnicas o mejorando las aquí propuestas es posible implementar en Colombia los procesos de recuperación de lignina, de síntesis de estas resinas y de fabricación de aglomerados con la obtención de resultados promisorios. Esto se demuestra porque los resultados obtenidos en este estudio con herramientas no tan precisas y elementales fueron bastantes cercanos con los que se operan en estas industrias.

13. RECOMENDACIONES

- Para estudios posteriores se recomienda establecer los tiempos óptimos de reacción en la síntesis de resinas sustituidas tanto para la etapa de hidroximetilación como para la de polimerización; ya que esto podría mejorar notablemente las propiedades adhesivas de las resinas.
- Se hace necesario implementar un estudio tendiente a ampliar el rango de sustitución entre el 25% y el 30% en peso de fenol y evaluar las características de las resinas así obtenidas; ya que como se demostró, las propiedades aglomerantes son susceptibles a pequeños incrementos en este porcentaje.
- Perfeccionar la técnica de síntesis de las resinas, así como las de elaboración de los aglomerados optimizando parámetros como tiempo, temperatura y presión.

14. BIBLIOGRAFIA

1. Adler, E.; Ellmer, L.; "Coniferyl aldehyde groups in wood and in isolated lignin preparations". *Acta Chemical Scandinavica*, 1948, 2, 839-840.
2. Adler, E.; Hernestam, S.; Wallden, I.; "Estimation of Phenolic Hydroxyl Groups in Lignin". *Papperstidn*, 1948, 61, 64-67.
3. Adler, E.; Marton, J.; "Zur kinntnis der carbonyl gruppen in lignin. I". *Acta Chemical Scandinavica*, 1959, 13, 75-96.
4. Adler, E.; "Lignin Chemistry: Past, Present, and Futures". *Wood Science Technology*, 1977, 11, 169-218.
5. Ahvazi, B.C.; Argyropoulos, D.S.; "Thermodynamic Parameters governing the stereoselective Degradation of Arylglycerol- β -aryl Ether Bond in milled Wood Lignin under Kraft Pulping conditions". *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1997, 12(4), 282-288.
6. Alonso, M.V. 2002. Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo Resol con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias químicas.
7. Alonso, M.V.; Oliet, M.; Rodriguez, F.; García, J.; Gilarranz, M.A.; Rodriguez, J.J.; "Modification of ammonium lignosulfonate by Phenolation for use in Phenolic Resins". *Bioresource and Technology*, 2001.
8. Astarloa, G.; Echeverría, J.M.; Martín, M.D.; Etxeberria, A.M.; Mondragón, I.; "Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine". *Polymer*, 2000a, 41(18), 6797-6802.
9. Astarloa, G.; Echeverría, J.M.; Vazquez, A.; Mondragón, I.; "Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation". *Polymer*, 2000b, 41(9), 3311-3315.
10. Barry, A.O.; Peng, W.; Riedl, B.; "The effect of lignin content on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by differential scanning calorimetry". *Holzforschung*, 1993, 47(3), 247-252.
11. Benar, P.; Gonçalves, A.R.; Mandelli, D.; Schuchardt, U.; "Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols". *Bioresource Technology*, 1999, 68, 11- 16.
12. Çetin, N. S. y Özmen N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production. I Organosolv Lignin modified resins. *Int. Jour. Of Adhesions & Adhesives* 22 (2002) 477-480

13. Chung-Yung, H.; Qiqing, H.; In Adhesives from Renewable Resources. Hemingway, R.H.; Conner, A.H.; Branham, S.B. (editors). *American Chemical Society, Series n° 385*, Washington. D.C., 1989, 96-109.
14. Clavé, L. 1990. Industrial application of phenolic-lignin adhesives. Paper presented at XIXIUFRO World Congress, Montreal, Canada.
15. Cook, P.M.; Sellers, T.Jr.; "Organosolv lignin-modified phenolic resins". En: Lignin: properties and materials. *American Chemical Society, Symposium Series n° 397*, 1989, 324-333.
16. Danielson, B.; Simonson, R.; "Kraft lignin in phenol formaldehyde resin". Part 1. Partial replacement of phenol by Kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood". *Journal of Adhesion Science Technology*, 1998, 12(9), 923-939.
17. Dolenko, A.J.; Clarke, M.R.; "Resin blinders from Kraft lignin". *Forest Products Journal*, 1978, 28(8), 41-46.
18. Forss, K.G.; Fuhrman, A.; "Finnish plywood, particleboard, and fireboard made with a lignin-base adhesive". *Forest Products Journal*, 1979, 29(7), 39-43.
19. García H.F.; Martín J.F.; Rodríguez J.J.J.; "Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química". *Ingeniería Química*, Octubre 1984, 249-254.
20. Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A.; "Phenolic Resins". Ed. Springer, 2000.
21. González, C.; Riera, F.A.; Álvarez, R.; Coca, J.; "Nuevas alternativas para la utilización de lignina". *Ingeniería Química*, Septiembre 1989, 237-242.
22. Glasser, W.G.; "Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies". *Forest Products Journal*, 1981, 31(3), 24-29.
23. Jin, L.; Sellers, T.Jr; Schultz, T.P.; Nicholas, D.D.; "Utilization of lignin modified by brown-rot fungi". *Holtzforschung*, 1990, 44(3), 207-210.
24. Klasnja, B.; Kopitovic, S.; "Lignin-phenol-formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood". *Holz also Roh- und Werkstoff*, 1992, 50, 282-285.
25. Krzysik, A.; Young, A.R.; "A lignin adhesive system for flakeboard production". *Forest Products Journal*, 1986, 36(11/12), 39-44.

26. Kuo, M.; Hse, C.Y.; Huang, D.H.; "Alkali treated Kraft lignin as a component in flakeboard resins". *Holzforschung*, 1991, 45(1), 47-54.
27. Lederer, L.; "Eine neue synthese von Phenolalkoholen". *Journal fuer Praktische Chemie*, 1894, 50, 223-226.
28. Lindberg, J.J., Levon, K., Kuusela, T., 1988. Modification of lignin. 39(1/2), 47-50.
29. Lorenz, L.F.; Christiansen, A.W.; "Interactions of Phenolic Resin Alkalinity, Moisture Content and Cure Behavior". *Industry Engineering Chemical Research*, 1995, 34(12), 4520-4523.
30. Manasse, O.; "Ueber eine Synthese aromatischer Oxy-alkohole". *Berichte dtsch. Chemie Gesellschaft*, 1894, 27, 2409-2413.
31. Manfredi, L.B.; de la Osa, O.; Fernandez, N.G.; Vazquez, A.; "Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio". *Polymer*, 1999, 40 (13), 3867-3875.
32. Nada, A.M.A.; El-Saied, H.; Ibrahim, A.A.; Yousef, M.A.; "Waste liquors from cellulosic industries. IV. Lignin as component in phenol formaldehyde resol resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33, 2915-2924.
33. Nada, A.M.A.; Yousef, M.A.; Shaffei, K.A.; Salah, A.M.; "Lignin from waste black liquors-II: different lignins in phenol formaldehyde resin". *Pigment & Resin Technology*, 1999, 28(3), 143-148.
34. Northey, R.A.; "Low-cost uses of lignin". En: Materials and chemicals from biomass. *American Chemical Society, Symposium Series* nº 476, 1992, 146-175.
35. Olivares, M.; Aceituno, H.; Neiman, G.; Rivera, E.; Sellers, T.Jr. "Lignin-modified phenolic adhesives for bonding radiata pine plywood". *Forest Products Journal*, 1995, 45(1), 63-67.
36. Peng, W.; Riedl, B.; Barry, O.; "Study on the Kinetics of lignin methylation". *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48, 1757-1763.
37. Peng, W.; "Developpement de nouveaux adhesifs bases sur des derives de la lignine". Tesis Doctoral, Universidad de Laval, 1994.
38. Peng, W.; Riedl, B.; "The chemorheology of phenol-formaldehyde thermoset resin and mixtures of the resin with lignin fillers". *Polymer*, 1994, 35(6), 1280-1286.

39. Piccolo, R.S.J.; Santos, F.; Frollini, E.; "Sugar cane bagasse lignin in resol-type resin: alternative application for lignin-phenol-formaldehyde resins". *Journal of Macromolecular Science*, 1997, A 34(1), 153-164.
40. Pranda, J.; Brezny, R.; Kosick, M.; Micko, M.M.; "Structure and performance of Kraft lignin fractions as components in resole adhesives". *Tappi Journal*, 1991, 74(8), 176-182.
41. Riedl, B.; Calvé, L.; Blanchette, L.; "Size-exclusion chromatography of spray-dried Phenol-formaldehyde resins on different columns and solvent systems". *Holzforschung*, 1988, 42(5), 315-318.
42. Riedl, B.; Kamdem, P.D.; "Some aspects of chemistry teaching and research in wood science". *Journal of Chemical Education*, 1990, 67(7), 543-548.
43. Rodríguez, J.J.; García, F.; Cordero, T.; "Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos". *Ingeniería Química*, Mayo 1990, 191-197.
44. Sarkar, S.; Adhikari, B.; "Lignin modified phenolic resin: synthesis optimization, adhesive strength, and thermal stability". *Journal Adhesion Science Technology*, 2000, 14(9), 1179-1193.
45. Sellers, T.Jr.; "Modification of phenolic resin with organosolv lignins and evaluation of strandboards made by the resin as binder". U.M.I. Dissertation Services, 1993.
46. Sellers, T.Jr.; Kim, M.G.; Miller, G.D.; Haupt, R.A.; Strickland, R.C.; "Comparison of strandboards made with phenol-formaldehyde resin and resins modified with TVA acid hydrolysis lignin". *Forest Products Journal*, 1994a, 44(4), 63-68.
47. Sellers, T.Jr.; Lora, J.H.; Okuma, M.; "Organosolv-lignin modified phenolics as strandboard binder I. Organosolv lignin and modified phenolic resin". *Mokuzai Gakkaishi*, 1994b, 40(10), 1073-1078.
48. Sellers, T.Jr.; "Lignin-Adhesive Research for Wood Composites". *Forest and Wildlife Research Center*, 1995.
49. Singh, J.; Chawla, J.S.; "Modified phenolic resin for particle boards". *Research and Industry*, 1991, 36(3), 184-187.
50. Van der Klashorst, G.H.; Cameron, F.A.; Pizzi, A.; "Lignin-based cold setting wood adhesives structural fingerjoints and glulam". *Holz also Roh und Werkstoff*, 1985, 43, 477-481.

51. Vasquez, G.; Gonzalez, J.; Freire, S.; Antorrena, G.; "Effect of chemical modification of lignin on the glue bond performance of lignin-phenolic resins". *Bioresource Technology*, 1997, 60, 191-198.
52. Wang, X.M.; Riedl, B.; Christiansen, A.W.; Geimer, R.L.; "The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding". *Wood Science Technology*, 1995, 29(4), 253-266.
53. Wooten, A.L.; Sellers, T.Jr.; Tahir, P.Md.; "Reaction of formaldehyde with lignin". *Forest Products Journal*, 1988, 38(6), 45-46.
54. Yeddnapalli, L.M.; Francies, D.J.; "Kinetics and mechanism of the alkali-catalyzed condensation of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol". *Makromolekulare Chemie*, 1962, 55, 74-86.

15. ANEXOS

Anexo A. Presupuesto y Financiación

RUBRO	CANTIDAD	VALOR UNITARIO (\$)	VALOR TOTAL (\$)
Gastos Operativos			
Asesores Técnicos	150 Horas	35000	5250000
Investigadores	280 Horas	20000	5600000
Director trabajo de grado	10 Horas	25000	250000
Gastos Reactivos	4 Kg	60000	240000
Gastos Generales			
Servicios Públicos	-	-	200000
Papelería	500 Hojas	25	12500
Fotocopias	100 Hojas	50	5000
Digitación	100 Hojas	1000	100000
Internet	10 Horas	1000	10000
Imprevistos	10%		1165850
TOTAL			12.824.350

La investigación se financió de la siguiente manera:

- Estudiantes a cargo del trabajo: 53,75%
- Cenpapel: 44.37 %
- Universidad Tecnológica de Pereira: 1,95 %

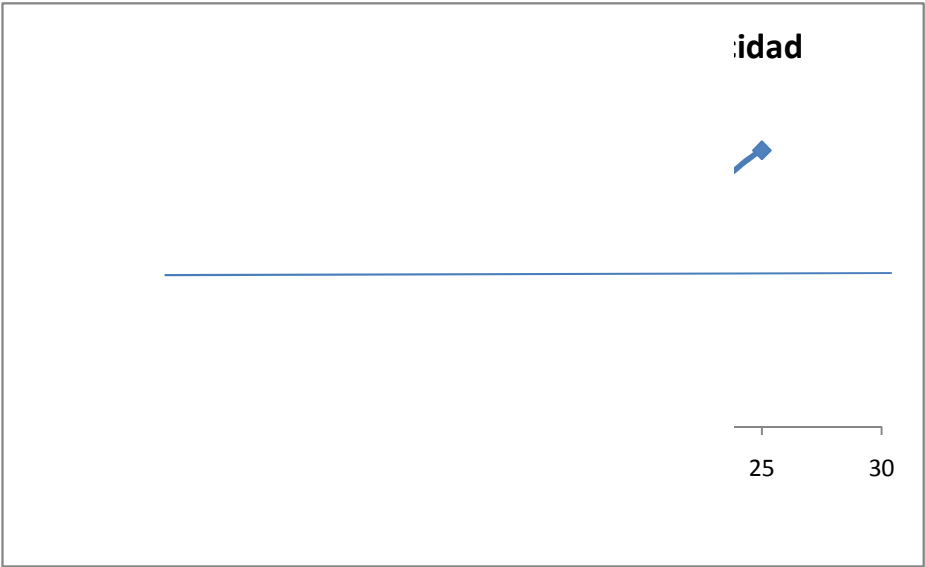
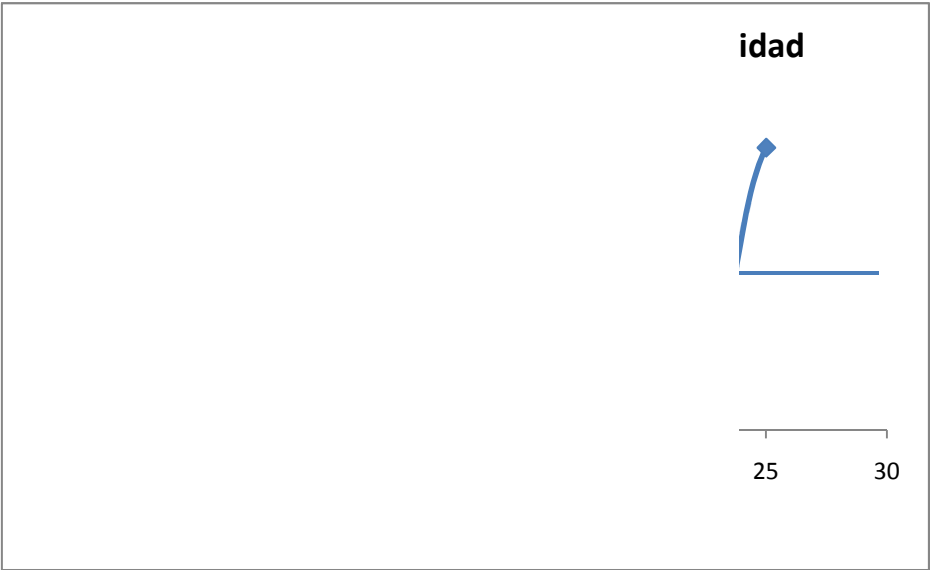
Anexo B. Cronograma de desarrollo del proyecto

Actividades a realizar	Tiempo Estimado					
	Septiembre	Octubre	Noviembre	Enero	Febrero	Marzo
Revisión de la información existente						
Implementación de la documentación						
Ensayos preliminares y obtención de las resinas PF y LPF						
Determinación de la cantidad optima de fenol sustituible por lignina						
Ensayos preliminares para la fabricación de tableros OSB (parámetros ideales de operación).						
Fabricación de tableros OSB a partir de pinus tecunumanii y eucaliptus grandis con las resinas obtenidas.						
Evaluación de resistencias de los tableros.						

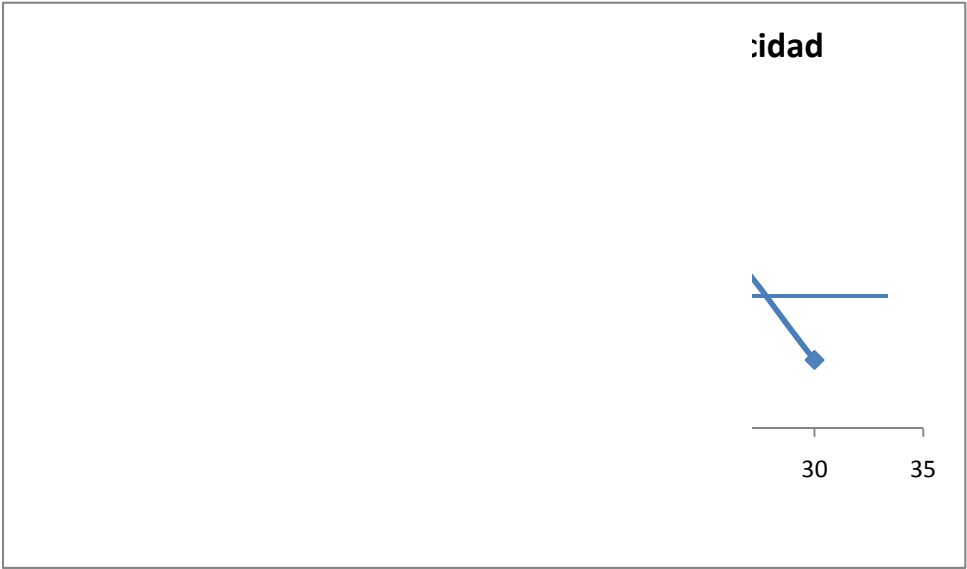
Anexo C. Nomenclatura

DBO5	Demanda biológica de oxígeno.
DQO	Demanda química de oxígeno.
F	Formaldehído.
HDMP	Compuestos de hidroximetil-fenol.
HMP	Compuestos de hidroximetil-fenol.
HTMP	Compuestos de hidroximetil-fenol
LPF	Resinas ligno-fenol-formaldehído, ligno-fenólica o ligno-resol.
N	Hidróxido de Sodio.
OSB	Oriented Strand Board.
P	Fenol
PF	Resinas fenol-formaldehído.

Anexo D. Módulo de elasticidad E.grandis y Masisa S.A.



Anexo E. Módulo de elasticidad P. tecunumanii y Masisa S.A.



Anexo F. Cantidades predeterminadas para la síntesis de resinas PF y LPF.

<i>Referencia Resina</i>	<i>HIDROXIMETILACIÓN</i>				<i>POLIMERIZACIÓN</i>		
	<i>Lignina (g)</i>	<i>NaOH 10N (mL)</i>	<i>Agua (mL)</i>	<i>Formaldehído 22% (mL)</i>	<i>FENOL (g)</i>	<i>NaOH10N (mL)</i>	<i>Formaldehído 22% (mL)</i>
0-00	0	0	0	0	200	164	522
0-20	40	33	60	104	160	131	418
0-25	50	41	63	131	150	123	391
0-30	60	49	66	156	140	115	366

Anexo G. Resultados ensayos de flexión estática.

FLEXIÓN ESTÁTICA					
Resina	Tablero	Modulo de ruptura (N/mm²)		Modulo de elasticidad (N/mm²)	
		Paralelo	Perpendicular	Paralelo	Perpendicular
0-00	Eucalyptus	18,05	25,92	2562,09	3713,18
	Pino	25,20	36,10	3005,59	4117,24
0-20	Eucalyptus	20,17	19,40	2010,63	3296,12
	Pino	17,13	27,85	2372,92	3954,86
0-25	Eucalyptus	16,91	22,04	2537,76	3677,32
	Pino	21,36	28,83	2112,10	4276,38
0-30	Pino	35,87	11,97	728,80	1466,65